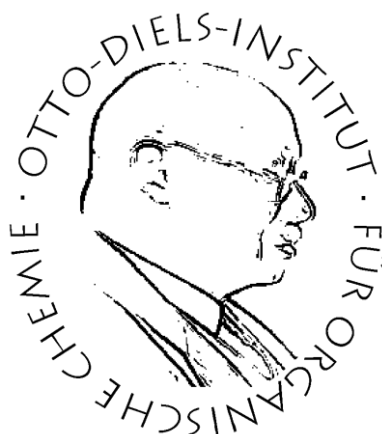


Synthese und Oberflächenanalytik verschiedener Triangulene



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Sandra Ulrich

Kiel

2017

Erster Gutachter: Prof. Dr. R. Herges

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. O. M. Magnussen

Tag der mündlichen Prüfung: 28.03.2017

Zum Druck genehmigt: 05.04.2017

gez. Prof. Dr. N. Oppelt, Dekanin

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
am Otto Diels-Institut für organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von August 2010 bis September 2016
angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden unter Kooperation
im Sonderforschungsbereich 677 „Funktion durch Schalten“
und wurden veröffentlicht:

- S. Kuhn, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges, O. Magnussen, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8880-8882.
- M. Müller, U. Jung, V. Gusak, S. Ulrich, M. Holz, R. Herges, C. Langhammer, O. Magnussen, *Langmuir* **2013**, 29, 10693-10699.
- H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Lemke, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges, F. Tuczek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 22643-22650.
- S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges, O. M. Magnussen, *Surface Science* **2015**, 632, 71-76.
- S. Ulrich, U. Jung, T. Strunskus, C. Schütt, A. Bloedorn, S. Lemke, E. Ludwig, L. Kipp, F. Faupel, O. Magnussen, R. Herges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 17053-17062.
- N. Krekieln, M. Müller, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges, O. M. Magnussen, *Langmuir* **2015**, 30, 8362-8370.

Hiermit erkläre ich, Sandra Ulrich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Es wurde noch kein früherer Promotionsversuch von mir unternommen.

Kiel,

Sandra Ulrich

Danksagung

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rainer Herges für das überaus interessante Thema sowie die Möglichkeit, es selbstständig weiterzuentwickeln. Zudem danke ich ihm für die optimalen Arbeitsbedingungen, die hilfreichen Diskussionen und die Möglichkeit zur Teilnahme an Fortbildungen und Tagungen.

Herrn Prof. Dr. Olaf M. Magnussen danke ich für die Zweitkorrektur dieser Arbeit und für die gute Zusammenarbeit.

Dem wissenschaftlichen Fachpersonal der organischen und der anorganischen Chemie danke ich für die Messung zahlreicher Spektren, auch wenn es mal schnell gehen musste, und für die Bereitschaft zur Hilfestellung in verschiedensten Angelegenheiten.

Meinen Bachelor-Studenten Widukind Moormann und Miriam Schehr danke ich für ihr Engagement, Spaß bei der Arbeit und natürlich für die Ergebnisse.

Dr. Christian Schütt danke ich für die Rechnungen der Moleküle und für den einen oder anderen Kaffee mit allem was dazu gehört. Meinen weiteren zahlreichen Kooperationspartnern danke ich für die Messungen und/oder Hilfestellung zum Erhalt zahlreicher experimenteller Daten. Dem Arbeitskreis Berndt, insbesondere Kristof Buchmann und Torben Jasper-Tönnies, danke ich für die tollen UHV-STM-Ergebnisse. Dr. Hanne Jacob danke ich für die IRRAS-Messungen und die wahnsinnigen Nachtschichten am BESSY mit intellektuellen Serien. Dr. Thomas Strunskus danke ich für die unermüdliche Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei den XPS- und NEXAFS-Messungen und deren Auswertung. Dr. Eric Ludwig danke ich für die Unterstützung am BESSY auch mithilfe fragwürdiger kulinarischer und musikalischer Hilfsmittel. Dem Arbeitskreis Magnussen danke ich für die nette Aufnahme, die fachliche Unterstützung und die zahlreichen Messungen. Dr. Ulrich Jung danke ich dabei vor allem für das Fitting und die anregenden Diskussionen. Nicolai Krehkien danke ich für die UV/Vis-Messungen, die Unterstützung am BESSY und das lustige Kartenspiel. Dr. Sonja Lemke danke ich für die STM-Messungen, die wunderbare Teamarbeit und die enge Freundschaft.

Bei Dr. Dennis Stoltenberg, Dr. Jens Kubitschke und Dr. Torsten Winkler bedanke ich mich für das Korrigieren der gesamten Arbeit und den Kooperationspartnern danke ich für das Korrekturlesen der betreffenden Kapitel.

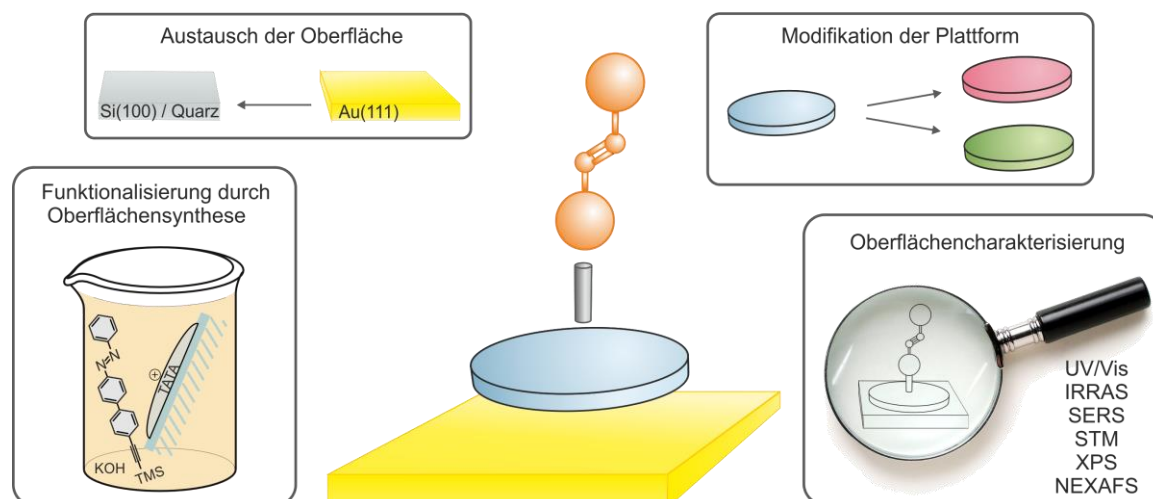
Meinem Arbeitskreis danke ich für das gute Arbeitsklima und die freundschaftliche Zusammenarbeit. Insbesondere Dr. Anika Gehl, Dr. Franziska Laura Lohse, Dr. Eva-Katrin Mucke, Dr. Marscha Ried und Dr. Jens Kubitschke danke ich für die tolle Zeit innerhalb und außerhalb des Instituts!

Besonderer Dank gebührt meinem Freund Dennis für sein Verständnis, seine beruhigende Art und seine unermüdliche Unterstützung in allen Angelegenheiten. Meinen Eltern und meinem Bruder gilt unbeschreiblicher Dank für ihren uneingeschränkten und liebevollen Rückhalt, Beistand und ihre Hilfe während des gesamten Studiums und dieser Arbeit. Außerdem danke ich euch vieren für jegliche große und kleine Ablenkung mit so schönen Erinnerungen. Daraus konnte ich die Kraft und Motivation schöpfen, diese Arbeit fertig zu stellen. DANKE!

Kurzdarstellung

Ziel dieser Arbeit war die Erweiterung des bereits bestehenden Plattform-Konzepts in synthetischer sowie analytischer Hinsicht. Die Synthesen waren dabei fokussiert auf die Modifikation der Plattform selbst und die Funktionalisierung einiger neuer und bereits vorhandener Moleküle. Es wurden Triazatriangulene (TATA) mit verschiedenen Seitenketten synthetisiert und Plattformen mit anderen Heteroatomen hergestellt. Einige dieser Plattform-Moleküle wurden mit Kohlenwasserstoffen versehen oder mit Azobenzolen funktionalisiert.

TATA-Derivate wurden bereits auf Au(111)-Oberflächen untersucht. Diese Untersuchungen sollten durch weitere Charakterisierungsmethoden ergänzt und für die modifizierten Plattformen durchgeführt werden. Dabei standen die Aufklärung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen, die *cis-trans*-Isomerisierung und die Orientierung der Moleküle zur Oberfläche im Fokus der Untersuchungen. Nach der Übertragung des Plattform-Konzepts von Gold auf Quarz und Silizium wurden auch an diesen Oberflächen diverse Charakterisierungsmethoden angewendet.

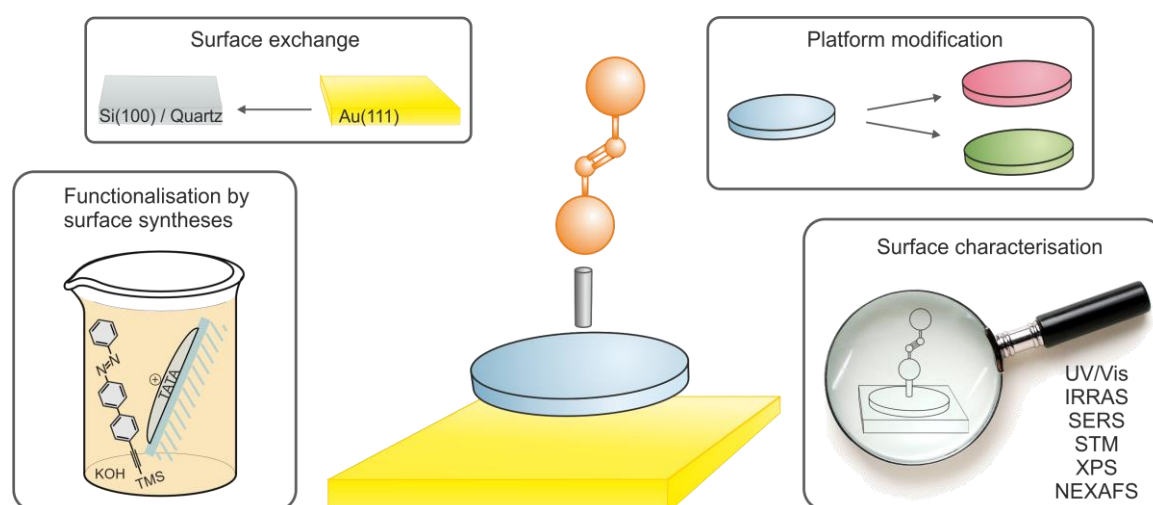


Zur weiteren Funktionalisierung von Oberflächen wurden Synthesen an Adsorbatschichten auf Gold und Quarz durchgeführt und analysiert. Auf Quarzoberflächen wurden diese Synthesen an physi- und chemisorbierten Monolagen realisiert. Durch die Funktionalisierung von Oberflächen mittels Oberflächensynthese wurde eine neue Methode entwickelt, Monolagen zu erhalten, die über herkömmliche Präparationsmethoden nicht zugänglich waren.

Abstract

The aim of this work was the extension of the existing platform approach regarding synthesis as well as analytical methods. The syntheses have been focused on the modification of the platform itself and the functionalization of several new and existing molecules. Triazatriangulens (TATA) with different side chains and platforms with other heteroatoms than nitrogen were synthesized. Some of these platform molecules have been modified with hydrocarbons or functionalized with azobenzenes.

TATA derivatives have already been studied on Au(111) surfaces. These studies should be complemented by additional characterization methods and carried out for the modified platforms. The objective of these investigations was to elucidate the adsorbate-substrate interactions, the *cis-trans* isomerization and the orientation of the molecules on the surface. The platform approach was also transferred from gold surfaces to quartz and silicon. These new surfaces have been investigated with several surface characterization methods as well.



In order to functionalize surfaces, syntheses have also been carried out on adsorbed monolayers on gold and quartz, followed by the respective analysis. On quartz surfaces, these syntheses were performed on physi- and chemisorbed monolayers. A new method to obtain monolayers, which were not accessible by conventional preparation methods was developed through surface functionalization by surface synthesis.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	- 1 -
2	Aufgabenstellung	- 4 -
3	Synthese verschiedener Plattform-Kationen	- 7 -
3.1	Grundlagen zur Plattformsynthese	- 7 -
3.2	Synthese von TATA-Plattformen	- 12 -
3.2.1	Alternative Syntheseroute	- 14 -
3.3	Synthese von TOTA-Plattformen	- 24 -
3.3.1	Synthese von DEATOTA-Plattformen	- 25 -
3.4	Synthese schwefelhaltiger Plattformen	- 27 -
3.5	Synthese einer Superplattform	- 30 -
4	Synthese von Azobenzolen	- 33 -
5	12c-Funktionalisierung verschiedener Plattformen	- 37 -
5.1	12c-Funktionalisierung der TATA-Plattform	- 37 -
5.2	12c-Funktionalisierung der TOTA-Plattform	- 39 -
5.2.1	12c-Funktionalisierung der DEATOTA-Plattform.....	- 46 -
6	UV/Vis-Spektroskopie auf Oberflächen	- 49 -
6.1	UV/Vis-Spektroskopie auf Goldoberflächen	- 50 -
6.2	UV/Vis-Spektroskopie auf Quarzoberflächen	- 61 -
7	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)	- 71 -
8	Rastertunnelmikroskopie (STM)	- 82 -
8.1	STM von Triazatriangulenen auf Au(111) unter Umgebungsbedingungen	- 84 -
8.2	STM von Trioxatriangulenen auf Au(111).....	- 96 -
8.2.1	STM von Trioxatriangulenen auf Au(111) unter Umgebungsbedingungen	- 97 -
8.2.2	STM von Trioxatriangulenen auf Au(111) unter Tieftemperatur-	

	UHV-Bedingungen.....	- 102 -
9	Röntgenabsorptions-Spektroskopie.....	- 118 -
9.1	Rumpfelektronen-Spektroskopie an Au(111)-Oberflächen	- 122 -
9.2	Rumpfelektronen-Spektroskopie an Si(100)-Oberflächen	- 149 -
10	Oberflächensynthese	- 171 -
10.1	Oberflächensynthese auf Au(111)	- 174 -
10.2	Oberflächensynthese auf Quarz	- 182 -
11	Zusammenfassung und Ausblick	- 190 -
11.1	Synthese und Modifikation verschiedener Triangulene	- 190 -
11.2	Oberflächencharakterisierung.....	- 194 -
11.3	Oberflächensynthese.....	- 200 -
12	Experimenteller Teil	- 204 -
12.1	Verwendete Chemikalien.....	- 204 -
12.2	Verwendete Oberflächen	- 204 -
12.3	Oberflächenpräparation.....	- 205 -
12.4	Verwendete Analytik	- 206 -
12.5	Synthesen in Lösung	- 209 -
12.5.1	Synthese von TATA-Kationen	- 209 -
12.5.2	Synthese von Azobenzolen	- 224 -
12.5.3	Synthese von funktionalisierten TATA-Plattformen	- 230 -
12.5.4	Synthese von TOTA-Kationen	- 236 -
12.5.5	Synthese von funktionalisierten TOTA-Plattformen	- 239 -
12.5.6	Synthese anderer Plattformen	- 249 -
12.5.7	Fluor-Syntheseroute	- 256 -
12.6	Synthesen auf Quarzoberflächen	- 260 -
12.6.1	Synthese von (<i>E</i>)-12c-{4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]phenyl}- ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (Azobiphenyl- TATA)	- 260 -

12.6.2	Synthese von (E)-12c-{4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]phenyl}- ethinyl-4,8,12-Tris(3-hydroxypropyl)-4,8,12-triazatriangulen (Azobiphenyl-PropanolTATA).....	- 260 -
13	Literatur.....	- 261 -
14	Anhang.....	- 274 -
14.1	Zusatzinformationen zu den Veröffentlichungen	- 274 -

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung verschiedener thiolbasierter Monolagen auf Goldoberflächen mit Azobenzolen als photochrome Schalter. (a) Reine Azobenzolthiol-Monolagen, (b) gemischte Monolagen aus Azobenzol- und Alkanthiolen und (c) Monolagen von sogenannten Dreibein-Azobenzolen. ^[26]	2 -
Abbildung 2:	Schematische Darstellung des Plattform-Konzepts bestehend aus einer Plattform (blau), einem Spacer (grau) und einem Azobenzol (orange) auf einer Goldoberfläche (gelb).....	3 -
Abbildung 3:	Darstellung des modularen Plattform-Konzepts mit den geplanten Erweiterungen. Dabei sind alle abgebildeten Moleküle oder Molekülteile als Bausteine zu verstehen, die miteinander unterschiedlichst kombiniert werden sollten.	4 -
Abbildung 4:	Schematische Darstellung einer Oberflächensynthese ausgehend von einer kationischen TATA-Monolage.	6 -
Abbildung 5:	Reaktion ausgehend von 1,3-Dimethoxybenzol, <i>n</i> -BuLi und Diphenylcarbonat zum Carbinol mit anschließender Umsetzung zum Carbeniumion. ^[38;51]	7 -
Abbildung 6:	Insgesamt sechsfache nucleophile Substitution von Methoxygruppen durch primäre Amine zur Herstellung einer TATA-Plattform.	8 -
Abbildung 7:	Syntheschema der TATA-Plattform und ihrer Vorstufen/Derivate. ^[51]	9 -
Abbildung 8:	Umsetzung einer TOTA-Plattform mit einem primären Amin. <i>Links</i> : Gleichgewichtsreaktion zwischen TOTA und dem leuco-Addukt, <i>rechts</i> : Schrittweise Reaktion von TOTA mit drei Äquivalenten Amin zur TATA-Plattform.....	10 -
Abbildung 9:	Umsetzung mit einem primären Amin. <i>Links</i> : Reduktiver Ringschluss zum hydrierten Derivat, <i>rechts</i> : Schrittweise Reaktion mit drei Äquivalenten Amin zur TATA-Plattform.....	10 -

Abbildung 10:	Verschiedene Plattform-Derivate und ihre pK_{R+} -Werte. ^[47;48;56]	- 11 -
Abbildung 11:	Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte TATA-Kationen.	- 12 -
Abbildung 12:	Alternative Route zur Synthese einer TATA-Plattform. ^[38]	- 14 -
Abbildung 13:	Lithiierung von 1,3-Difluorbenzol mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF bei -78 °C. ^[62] Das Produkt kann eine Eliminierungsreaktion eingehen und Lithiumfluorid abspalten. Je höher die Temperatur (ab > -30 °C) und je konzentrierter die Lösung, desto eher wird die Eliminierung begünstigt. ^[63;64]	- 15 -
Abbildung 14:	Verschiedene Versuche zur Darstellung des Carbinols durch Variation der Lithierungsreagenzien für 1,3-Difluorbenzol und durch Umsetzung mit verschiedenen Carbonaten.	- 16 -
Abbildung 15:	Nebenreaktion bei der Verwendung von Diethylcarbonat. Das entstehende Ethanolat reagiert mit einer Zwischenstufe in einer nucleophilen Substitution zu dem gezeigten Nebenprodukt.	- 17 -
Abbildung 16:	Bildung der <i>leuco</i> -Addukte von <i>links</i> : einem TMPA-System ^[54] und <i>rechts</i> : der fluorhaltigen TATA-Plattform-Vorstufe.....	- 18 -
Abbildung 17:	Synthese ausgehend vom fluorhaltigen Carbinol über das Kation- <i>leuco</i> -Addukt-Gleichgewicht zu verschiedenen TATA-Plattformen.	- 20 -
Abbildung 18:	Reaktion des Fluor-Carbinols mit primären Aminen bei 220 °C zur TATA-Plattform und zu einem Acridon.....	- 21 -
Abbildung 19:	Vergleich der beiden Carbinole hinsichtlich ihrer Reaktion zu den entsprechenden Acridonen.....	- 22 -
Abbildung 20:	Acetylierung des fluorhaltigen Carbinols.	- 23 -
Abbildung 21:	Synthese der TOTA-Plattform ausgehend vom Carbinol und vom Kation.	- 24 -
Abbildung 22:	Syntheschema ausgehend von 1,3,5-Trimethoxybenzol zur Synthese einer DEATOTA-Plattform. ^[86]	- 26 -
Abbildung 23:	Literaturbekannte schwefelhaltige Plattformderivate. ^[101;102] . -	- 27 -

Abbildung 24:	Syntheseübersicht zur schwefelhaltigen Plattform. ^[102;103]	28 -
Abbildung 25:	Synthese des Amids ausgehend von 2-Methoxybenzoesäure mit T3P und DIPEA in Diethylamin (DEA). ^[108]	29 -
Abbildung 26:	Versuche zur Synthese einer Trithiatranguen-Plattform (TTTA).	29 -
Abbildung 27:	Versuch zur Synthese einer sogenannten Superplattform ausgehend von einer 2-fach verbrückten Plattform (R = Octyl) und Tris-(2-aminoethyl)amin (TAEA) bei 200 °C in NMP. ^[109]	30 -
Abbildung 28:	Erfolgreiche Synthese einer Superplattform-Vorstufe mit TAEA als Verknüpfungseinheit.	31 -
Abbildung 29:	Umsetzung der Superplattform-Vorstufe mit Pyridiniumhydrochlorid zum neutralen Acridin-Derivat. Die Superplattform konnte nicht synthetisiert werden.	32 -
Abbildung 30:	Mögliche Syntheserouten zur Darstellung eines Azobenzols mit einer trimethylsilylethynyl-Einheit. <i>Rechts:</i> Erst die Azokupplung mit anschließender Sonogashira-Kupplung; <i>Links:</i> Erst die Sonogashira-Kupplung und anschließend die Azokupplung von Nitrosobenzol und dem entsprechenden Amin. ^[39] Das Nitrosobenzol kann durch Oxidation mit Oxon aus dem Amin, oder durch Reduktion mit Zink aus der Nitroverbindung hergestellt werden. ^[118;119] .	34 -
Abbildung 31:	Übersicht der für weitere Synthesen verwendeten Azobenzole. Die ersten vier wurden im Rahmen dieser Arbeit nach bekannten Vorschriften synthetisiert.	35 -
Abbildung 32:	Allgemeines Schema der hier synthetisierten Azobenzole ausgehend von 4-Iod-Anilin und einem weiteren substituierten Anilin. ^[38]	36 -
Abbildung 33:	Synthese des Biphenylazo-Moleküls ausgehend von 4-Iod-4-nitrobiphenyl mittels Reduktion, Sonogashira-Kupplung und anschließender Azokupplung. ^[38;121;122]	36 -
Abbildung 34:	Synthese von Methyl-TATA unter Stickstoffatmosphäre mit Methyllithium in THF.	38 -

Abbildung 35:	Synthese von Azo-TATA-Derivaten. ^[38;39]	- 39 -
Abbildung 36:	Synthese der H-TOTA-Plattform aus dem TOTA-Kation mit Natriumborhydrid. ^[49]	- 39 -
Abbildung 37:	Synthese von HO-TOTA ausgehend vom TOTA-Kation und Kaliumhydroxid.....	- 40 -
Abbildung 38:	Synthese der Methyl-TOTA-Plattform ausgehend vom TOTA-Kation mittels Methyllithium ^[81] oder eines Grignardreagenzes.	- 41 -
Abbildung 39:	Synthese von Ethyl-TOTA mittels Grignardreagenz.....	- 42 -
Abbildung 40:	Versuche zur Synthese von Propinyl-TOTA ausgehend von TMS-geschütztem Propin mit verschiedenen Desilylierungsreagenzien.	- 42 -
Abbildung 41:	Synthese von Ethinyl- und Propinyl-TOTA-Plattformen mittels Grignardreagenz.....	- 43 -
Abbildung 42:	Synthese von Azo-TOTA ausgehend von TOTA-Plattform und Azobenzolderivat mit verschiedenen Desilylierungsreagenzien.	- 45 -
Abbildung 43:	Synthese einer Phenyl-DEATOTA-Plattform ausgehend von DEATOTA und Phenyllithium in THF.	- 46 -
Abbildung 44:	Synthese von Azo-DEATOTA.	- 47 -
Abbildung 45:	(a) UV/Vis-Spektren einer Azo-DEATOTA-Lösung in Toluol unbelichtet (schwarz), 15 min belichtet mit 440 nm (orange) und 15 min belichtet mit 365 nm (grün); (b) Intensität der π - π^* -Bande bei 346 nm für vier Schaltzyklen.	- 48 -
Abbildung 46:	Schematische Darstellung der <i>cis-trans</i> -Isomerisierung einer azobenzol-funktionalisierten TATA-Plattform auf dünnen Goldsubstraten mit den zugehörigen UV/Vis-Spektren.....	- 51 -
Abbildung 47:	UV/Vis-Spektren von OctylTATA (a) in ~80 mM Dichlormethan-Lösung und (b) als Monolage auf einer Quarzoberfläche.....	- 62 -
Abbildung 48:	Schematische Darstellung einer physisorbierten PropanolTATA-Plattform (<i>links</i>) und nach Behandlung mit einer Temperatur von ungefähr 200 °C über Chemisorption	

	(Ausbildung von Si-O-Bindungen) adsorbierte PropanolTATA-Plattform (<i>rechts</i>) auf Quarz.	64 -
Abbildung 49:	UV/Vis-Spektren von PropanolTATA (a) in ~19 mM Ethanol-Lösung und (b) als chemisorbierte Monolage auf einer Quarzoberfläche.	66 -
Abbildung 50:	UV/Vis-Spektren von Azobiphenyl-TATA in <i>trans</i> - und <i>cis</i> -Konfiguration (a) in ~102 mM Dichlormethan-Lösung und (b) als Monolage auf einer Quarzoberfläche. Belichtet wurde jeweils für 5 min mit 365 nm für das <i>cis</i> -Isomer und 420 nm für das <i>trans</i> -Isomer.	67 -
Abbildung 51:	UV/Vis-Spektren von Azobiphenyl-TATA als Differenz-Spektren von <i>trans</i> - und <i>cis</i> -Konfiguration (a) in ~102 mM Dichlormethan-Lösung und (b) als Monolage auf einer Quarzoberfläche. Belichtet wurde jeweils für 5 min mit 365 nm für das <i>cis</i> -Isomer und 420 nm für das <i>trans</i> -Isomer.	69 -
Abbildung 52:	<i>Cis</i> -, <i>trans</i> -UV/Vis-Spektren und thermische Rückrelaxation von <i>cis</i> -Azobiphenyl-TATA auf Quarz (a) und der Zerfall der Monolage mit der Zeit (b).	70 -
Abbildung 53:	Schematische Darstellung einer Metalloberfläche mit auftreffendem und reflektiertem Lichtstrahl mit dem Einfallswinkel θ . E_p und E_s bezeichnen die elektrischen Feldvektoren für parallel und senkrecht polarisiertes Licht. ...	71 -
Abbildung 54:	Potentialtopfmodell für den quantenmechanischen Tunneleffekt zwischen Probe und Spitze eines Rastertunnelmikroskops. Bei Anlegen einer Biasspannung U_{Bias} verschieben sich die Fermi-Energieniveaus E_F gegeneinander und die Wellenfunktion $\Psi(x)$ beginnt erneut zu oszillieren, nachdem die Potentialbarriere überwunden wurde.	82 -
Abbildung 55:	Schematische Darstellung der zwei wesentlichen Mess-Modi in der Rastertunnelmikroskopie. <i>Links: Constant Current Imaging; rechts: Constant Height Imaging.</i>	83 -

Abbildung 56:	Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Anzahl der Kohlenstoffatome der Seitenketten von verschiedenen TATA-Derivaten.	- 86 -
Abbildung 57:	STM-Aufnahmen ($60 \times 60 \text{ nm}^2$ und $15 \times 15 \text{ nm}^2$) einer TetradecylTATA-Monolage mit einer 5×5 Überstruktur (a) und das dazugehörige Modell ($41 \times 30 \text{ nm}^2$) (b).	- 93 -
Abbildung 58:	STM-Aufnahmen ($35 \times 35 \text{ nm}^2$ und $15 \times 15 \text{ nm}^2$) von einer Tetradecyl-TATA-Monolage mit einer $21 \times 21 \text{ R}10.9^\circ$ Überstruktur (a) und das dazugehörige Modell ($41 \times 33 \text{ nm}^2$) (b).....	- 94 -
Abbildung 59:	STM-Aufnahme ($16 \times 29 \text{ nm}^2$) einer TetradecylTATA-Monolage mit Domänen zweier verschiedener Überstrukturen (a). Der violette Balken bezeichnet eine der drei Raumrichtungen einer 5×5 Überstruktur, der grüne Balken kennzeichnet eine der drei Raumrichtungen der $21 \times 21 \text{ R}10.9^\circ$ Überstruktur. α ist der Winkel zwischen den beiden Domänen verschiedener Überstrukturen. Zur Veranschaulichung wurde der Winkel zwischen den Überstrukturen nochmal in einem Modell dargestellt (b).	- 94 -
Abbildung 60:	Auftragung der Gitterkonstante gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome einer Seitenkette (<i>links</i>) und tabellarische Auflistung aller TATA-Adsorbatschichten mit Gitterkonstanten und Überstrukturen (<i>rechts</i>).	- 95 -
Abbildung 61:	ESI-Massenspektrum, aufgenommen direkt vor Auftreffen der Azo-DEATOTA-Moleküle auf eine Au(111)-Oberfläche. Zu sehen ist das DEATOTA-Fragment (498 g/mol) und der Molekülpeak der Azo-DEATOTA-Plattform (704 g/mol).	- 103 -
Abbildung 62:	UHV-STM-Aufnahmen einer mit Azo-DEATOTA präparierten Au(111)-Oberfläche (a) $180 \times 160 \text{ nm}^2$, (b) $4 \times 4 \text{ nm}^2$, (c) $8 \times 10 \text{ nm}^2$	- 104 -
Abbildung 63:	Massenspektrum, aufgenommen direkt vor der Präparation von Phenyl-DEATOTA-Plattform mittels ESI auf eine Au(111)-Oberfläche. Es ist ausschließlich der Molekülpeak	

	bei 576 g/mol zu erkennen, es findet keine Fragmentierung zur DEATOTA-Plattform (498 g/mol) statt.....	105 -
Abbildung 64:	UHV-STM-Aufnahmen einer mit Phenyl-DEATOTA präparierten Au(111)-Oberfläche (a) 130 x 43 nm ² , (b) 9 x 4 nm ²	105 -
Abbildung 65:	STM-Aufnahmen der TOTA-Plattform auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. 43 x 43 nm ² , Spannung: - 1 V und Farbskala: 0 - 2.4 Å; 4.3 x 4.3 nm ² , Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 2.2 Å.	107 -
Abbildung 66:	STM-Aufnahmen der Methyl-TOTA-Plattform (a) und der Ethyl-TOTA-Plattform (b) auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. (a): 43 x 43 nm ² , Spannung: - 1V und Farbskala: 0 - 2.7 Å; 4.3 x 4.3 nm ² , Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 2.4 Å, (b): 43 x 43 nm ² , Spannung: - 1 V und Farbskala: 0 - 3.3 Å; 4.3 x 4.3 nm ² , Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 2.7 Å.	108 -
Abbildung 67:	STM-Aufnahmen der Methyl-TOTA-Plattform (a) auf Ag(111) und (b) auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. (a) 94.5 x 94.0 nm ² , Spannung: 1 V; (b) 79.3 x 75.0 nm ² , Spannung: 100 mV.....	109 -
Abbildung 68:	STM-Aufnahmen der H-TOTA-Plattform (a) und der HO-TOTA-Plattform (b) auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. (a): 43 x 43 nm ² , Spannung: - 1 V und Farbskala: 0 - 2.4 Å; 4.3 x 4.3 nm ² : Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 1.7 Å, (b) 43 x 43 nm ² , Spannung: 130 mV und Farbskala: 0 - 3.1 Å; 4.3 x 4.3 nm ² , Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 3.1 Å.....	110 -
Abbildung 69:	STM-Aufnahmen der Ethinyl-TOTA-Plattform (a) und der Propinyl-TOTA-Plattform (b) auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. 43 x 43 nm ² : Spannung: - 1V und Farbskala: 0 - 4.8 Å; 4.3 x 4.3 nm ² : Spannung: - 1 V, Farbskala: 0 - 3.9 Å.	111 -
Abbildung 70:	STM-Aufnahmen (3.9 x 3.9 nm ²) der HO-TOTA-Plattform auf Au(111) unter UHV-Bedingungen (0.1 V, Schaltvorgang: Ein-Elektron-Prozess, 175 meV).....	113 -

Abbildung 71:	STM-Aufnahmen ($3.9 \times 3.9 \text{ nm}^2$) der Ethyl-TOTA-Plattform auf Au(111) unter UHV-Bedingungen (0.1 V, Schaltvorgang: Ein-Elektron-Prozess, 365 meV).	- 114 -
Abbildung 72:	STM-Aufnahmen der TDOTA-Plattform auf Au(111) unter UHV-Bedingungen $43 \times 43 \text{ nm}^2$: Spannung: 100 mV und Farbskala: 0 - 2.5 Å; $4.3 \times 4.3 \text{ nm}^2$: Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 2.2 Å.....	- 116 -
Abbildung 73:	Energieschemen für die Anregung eines Rumpfelektrons über die Ionisierungsenergie (<i>links</i>) und für den <i>shake up</i> Effekt, bei dem zusätzlich ein Elektron vom HOMO ins LUMO angeregt wird. Bei den gängigen XP-Spektren wird die Intensität gegen die Bindungsenergie aufgetragen (<i>rechts</i>), wobei die <i>shake up</i> Linie in Bezug auf die Hauptlinie zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. .	- 119 -
Abbildung 74:	Schematische Darstellung eines zweiatomigen Moleküls bei Anregung eines Elektrons in unbesetzte Zustände durch Röntgenstrahlung und resultierendes NEXAFS-Spektrum (<i>links</i>). Am Beispiel eines Einfallwinkels von 90° bei einem planar auf der Oberfläche liegenden Molekül ist der elektrische Feldvektor der Strahlung senkrecht zum Übergangsdipolmoment der π -Ebene und parallel zur σ -Ebene. Somit sind im NEXAFS-Spektrum die π^* -Resonanzen minimal und die σ^* -Resonanzen maximal ausgeprägt (<i>rechts</i>).....	- 120 -
Abbildung 75:	Stickstoff-NEXAFS-Spektren von Azobenzol-TATA-Molekülen auf Au(111).	- 123 -
Abbildung 76:	XP-Spektren einer TATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s und (d) F 1s Region.....	- 151 -
Abbildung 77:	XP-Spektren einer Methyl-TATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s Region.	- 154 -
Abbildung 78:	XP-Spektren einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s Region.	- 156 -

Abbildung 79:	XP-Spektren einer Ethinyl-TATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s Region.....	- 159 -
Abbildung 80:	XP-Spektren einer PropanolTATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) F 1s Region.	- 160 -
Abbildung 81:	NEXAFS-Spektren einer TATA-Monolage auf Si(100) bei verschiedenen Einfallswinkeln, (a) C 1s, (b) N 1s.....	- 163 -
Abbildung 82:	C 1s NEXAFS-Spektren einer Methyl-TATA-Monolage auf Si(100) bei verschiedenen Einfallswinkeln.....	- 165 -
Abbildung 83:	NEXAFS-Spektren einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100) bei (a) 30° C 1s, (b) 90° N 1s.	- 166 -
Abbildung 84:	NEXAFS-Spektren einer Ethinyl-TATA-Monolage auf Si(100) bei verschiedenen Einfallswinkeln, (a) C 1s, (b) N 1s.	- 168 -
Abbildung 85:	NEXAFS-Spektren einer PropanolTATA-Monolage auf Si(100) bei verschiedenen Einfallswinkeln, (a) C 1s, (b) N 1s.	- 169 -
Abbildung 86:	Molekülorbital-Darstellung der angeregten Zustände des freien PropanolTATA-Moleküls (B3LYP/6-31G*).	- 170 -
Abbildung 87:	Schematisch dargestellte Vorteile der Oberflächensynthese (<i>rechts</i>) gegenüber herkömmlicher Präparation aus in Lösung synthetisiertem Molekül (<i>links</i>). (a) Molekül mit mehreren substrataktiven Gruppen, (b) Molekül, welches durch den Adsorptionsprozess zerfällt, (c) Bildung von gemischten Monolagen ohne Phasenseparation.....	- 172 -
Abbildung 88:	Schematische Darstellung der Oberflächensynthese eines zuvor entschützten Azobenzols mit einer TATA-Monolage auf Au(111).	- 175 -
Abbildung 89:	Gap-mode SERS der Oberflächensynthesen von entschütztem Azobenzol mit einer TATA-Monolage auf Au(111) (türkis) und einer Referenz (rot). Unsubstituiertes Azobenzol (a) und Azobenzol mit CF ₃ -Kopfgruppe (b).	- 176 -
Abbildung 90:	IRRA-Spektren der Oberflächensynthese von	

	entschütztem CH ₃ OAzobenzol mit einer TATA-Monolage auf Au(111) (türkis) und einer Referenz (rot).	- 178 -
Abbildung 91:	Schematische Darstellung der Oberflächensynthese eines Azobenzols mit einer TATA-Monolage auf Au(111) ohne Spacereinheit.	- 179 -
Abbildung 92:	Gap-mode SERS der Oberflächensynthesen von lithiiertem Azobenzol mit einer TATA-Monolage auf Au(111) (türkis) und einer Referenz (rot) (a) und präparierte Multilage von Iodazobenzol zum Vergleich (b).	- 179 -
Abbildung 93:	Schematische Darstellung der Oberflächensynthese eines Grignardreagenzes in Lösung mit einer TATA-Monolage auf Au(111).	- 181 -
Abbildung 94:	Gap-mode SERS der Oberflächensynthesen von Ethynylmagnesiumbromid mit einer TATA-Monolage auf Au(111) (türkis) und einer Referenz (rot).	- 181 -
Abbildung 95:	Schematische Darstellung der Oberflächensynthese eines zuvor entschützten Azobenzols mit einer TATA-Monolage auf Quarz.	- 183 -
Abbildung 96:	Gestaffelte UV-Spektren einer TATA-Monolage (blau), der Oberflächensynthese dieser TATA-Monolage mit zuvor durch Kaliumhydroxid entschütztem Azobiphenyl-TMS auf Quarz (türkis) und der Referenz (rot) (a) und Differenz-Spektren der beleuchteten Referenz und der Oberflächensynthese mit 450 und 365 nm (b).	- 184 -
Abbildung 97:	Gestaffelte UV Spektren einer PropanolTATA-Monolage präpariert aus Wasser (blau) und der Oberflächensynthese dieser PropanolTATA-Monolage mit zuvor durch Kaliumhydroxid entschütztem Azobiphenyl-TMS (a) und Differenz-Spektren der beleuchteten Oberflächen mit 450 und 365 nm (b).	- 186 -
Abbildung 98:	Gestaffelte UV-Spektren einer PropanolTATA-Monolage (blau) präpariert aus absolutem Ethanol, der Oberflächensynthese dieser PropanolTATA-Monolage mit zuvor durch Kaliumhydroxid entschütztem Azobiphenyl-	

	TMS auf Quarz (türkis) und der Referenz (rot) (a) und Differenz-Spektren der beleuchteten Referenz und der Oberflächensynthese mit 450 und 365 nm (b).....	188 -
Abbildung 99:	Synthetisierte TATA-Plattform-Kationen.....	190 -
Abbildung 100:	Alternative Syntheseroute zur Herstellung weiterer TATA-Plattform-Kationen. Die in blau angegebenen Ausbeuten konnten durch Optimierung der Synthese im Rahmen dieser Arbeit erreicht werden.	191 -
Abbildung 101:	Weitere Kationen, die als Plattformen synthetisiert wurden.-	192 -
Abbildung 102:	12c-Funktionalisierte Triazatriangulene.	192 -
Abbildung 103:	12c-Funktionalisierte Trioxatriangulene.	193 -
Abbildung 104:	Synthetisierte 12c-funktionalisierte Tris(diethylamino)-Trioxatriangulene inkl. UV/Vis-Spektren der mit Azobenzol versehenen Plattform in Lösung.	193 -
Abbildung 105:	Gitterkonstanten und Überstrukturen verschiedener Monolagen aus TATA- und TOTA-Plattformen auf Au(111)-Oberflächen und STM-Bilder (30 x 30 nm ²) von (a) PentylTATA, (b) DodecylTATA und (c) DEATOTA-Plattform.	195 -
Abbildung 106:	UHV-STM-Aufnahmen von (a) TOTA-, (b) Methyl-TOTA- und (c) Ethinyl-TOTA-Plattformen.....	196 -
Abbildung 107:	XP-Spektren einer TATA-Monolage (<i>oben</i>) und einer CF ₃ Azo-TATA-Monolage (<i>unten</i>) auf Au(111).	198 -
Abbildung 108:	N-NEXAFS-Spektren mit einem Einfallswinkel von 30° und 90° von (a) einer TATA-Monolage und (b) einer CF ₃ Azo-TATA-Monolage auf Au(111)-Oberflächen (R = octyl).	199 -
Abbildung 109:	XP-Spektren einer TATA-Monolage (<i>oben</i>) und einer Azobiphenyl-TATA-Monolage (<i>unten</i>) auf Si(100).	199 -
Abbildung 110:	N-NEXAFS-Spektren mit einem Einfallswinkel von 30° und 90° von (a) einer TATA-Monolage und (b) einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100)-Oberflächen (R = octyl).	200 -
Abbildung 111:	Schematische Darstellung der Oberflächensynthese von einer TATA-Monolage auf Quarz mit einem Azobiphenyl-	

Derivat in Lösung und die entsprechenden UV/Vis-Spektren der Oberfläche vor und nach der Oberflächensynthese. - 202 -

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Errechnete Bedeckungen bei verschiedenen Methoden der Auswertung einer OctylTATA-Monolage auf Quarz.	- 63 -
Tabelle 2:	Leitwerte und entsprechende scheinbare Höhen der verschiedenen Plattform-Moleküle.....	- 116 -
Tabelle 3:	XPS-Auswertung einer TATA-Monolage auf Si(100) mit Zuordnung der verschiedenen Kohlenstoff-Spezies.	- 152 -
Tabelle 4:	XPS-Auswertung einer Methyl-TATA-Monolage auf Si(100) mit Zuordnung der verschiedenen Kohlenstoff-Spezies.	- 155 -
Tabelle 5:	XPS-Auswertung einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100).	- 157 -
Tabelle 6:	XPS-Auswertung einer Ethinyl-TATA-Monolage auf Si(100).	- 159 -
Tabelle 7:	XPS-Auswertung einer PropanolTATA-Monolage auf Si(100) mit Zuordnung der verschiedenen Kohlenstoff-Spezies.	- 161 -
Tabelle 8:	NEXAFS-Auswertung einer TATA-Monolage auf Si(100)...	- 164 -
Tabelle 9:	NEXAFS-Auswertung einer Methyl-TATA-Monolage auf Si(100).	- 165 -
Tabelle 10:	NEXAFS-Auswertung einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100). Die Zuordnung wurde wie bei einer TATA-Kation-Monolage vorgenommen, da diese nach dem Zerfall des Moleküls wieder vorzuliegen scheint.....	- 167 -
Tabelle 11:	NEXAFS-Auswertung einer Ethinyl-TATA-Monolage auf Si(100). Die Zuordnung wurde wie bei einer TATA-Kation-Monolage vorgenommen, da diese nach dem Zerfall des Moleküls wieder vorzuliegen scheint.	- 168 -
Tabelle 12:	NEXAFS-Auswertung einer PropanolTATA-Monolage auf Si(100).	- 170 -

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
a. u.	arbitrary unit
Acridon	1,8-Bis(octylamino)-10-octyl-9-(10 <i>H</i>)-Acridon
ADOTA	Azadioxatriangulen
AEY	Auger Electron Yield
ATR	Attenuated Total Reflection
AzoBP-TATA	(<i>E</i>)-12c-(4-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen
Azo-DEATOTA	(<i>E</i>)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen
Azo-TATA	(<i>E</i>)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen
Azo-TOTA	(<i>E</i>)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-trioxatriangulen
ButylTATA	4,8,12-Tri- <i>n</i> -butyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat
calc.	berechnet
CF ₃ Azo-TATA	(<i>E</i>)-12c-{4-[4-(Trifluormethyl)phenyldiazenyl]-phenyl}ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen
CH ₃ OAzo-TATA	(<i>E</i>)-12c-[4-(4-Methoxyphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen
Cl-CCA	4-Chloro- α -cyanozimtsäure
CNAzo-TATA	(<i>E</i>)-12c-[4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett oder Tag
DAOTA	Diazaoxatriangulen
DCM	Dichlormethan
DEATOTA	2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulenium-tetrafluorborat
DecylTATA	4,8,12-Tri- <i>n</i> -decyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMQA	Dimethoxyquinacridinium
DodecylTATA	4,8,12-Tri- <i>n</i> -dodecyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat
EI	Elektronenionisation
ESI	Elektronensprayionisation
EthanolTATA	4,8,12-Tris(2-hydroxyethyl)-4,8,12-triaza-triangulenium-tetrafluorborat
Ethinyl-TOTA	12c-Ethinyl-4,8,12-trioxatriangulen

Ethyl-TOTA	12c-Ethyl-4,8,12-trioxatriangulen
Fa.	Firma
FAzo-TATA	(<i>E</i>)-12c-[4-(4-Fluorphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen
h	Stunde
HexylTATA	4,8,12-Tri- <i>n</i> -hexyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOPG	Highly ordered pyrolytic graphite
HO-TOTA	12c-Hydroxy-4,8,12-trioxatriangulen
HR	High Resolution
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
H-TOTA	12c-Hydro-4,8,12-trioxatriangulen
i. Vak.	im Vakuum
IEAP	Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Reflexion-Absorptions-Spektroskopie
LCI	Lithium- <i>N</i> -Isopropylcyclohexylamin
LHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multiplett oder medium
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization
Methoxyazo-TATA	(<i>E</i>)-12c-[4-(4-Methoxyphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen
Methyl-TATA	12c-Methyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen
Methyl-TOTA	12c-Methyl-4,8,12-trioxatriangulen
min	Minute
MS	Masse
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NEXAFS	Near-edge X-Ray Absorption Fine Structure
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OctylTATA	4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat
org.	organisch
p	primär
PentylTATA	4,8,12-Tri- <i>n</i> -pentyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat
PEY	Partial Electron Yield
Phenyl-DEATOTA	12c-Phenyl-2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen
PhenylTATA	4,8,12-Triphenyl-4,8,12-triazatrianguleniumchlorid
PM-IRRAS	polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

PropanolTATA	4,8,12-Tris(3-hydroxypropyl)-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat
Propinyl-TOTA	12c-Propinyl-4,8,12-trioxatriangulen
PropylTATA	4,8,12-Tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat
q	Quartett oder quartär
quin.	Quintett
s	Singulett oder sekundär oder strong
SAM	Self-Assembled Monolayer
sec-BuLi	sec-Butyllithium
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering
SFG	Sum Frequency Generation
Smp.	Schmelzpunkt
SP Vorstufe	2,2',2''-Tri-[(10)-9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-acridinium hexafluorophosphat]-triethylamin
SPR	Surface Plasmon Resonance
STM	Scanning Tunneling Microscopy
t	Triplett oder tertiär
T3P	Propylphosphonsäureanhydrid
TATA	Triazatriangulen bzw. 4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
<i>t</i> BuAzo-TATA	(<i>E</i>)-12c-[4-(4- <i>tert</i> -butylphenyldiazenyl)phenyl]ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen
TDOTA	4,8-Dioxa-12-thiotrianguleniumtetrafluorborat
TetradecylTATA	4,8,12-Tri- <i>n</i> -tetradecyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat
TEY	Total Electron Yield
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethylendiamin
TPMA	Tetramethoxyphenylacridinium
TMS	Trimethylsilyl
TMSethinylamin	4-[(Trimethylsilyl)ethinyl]anilin
TOTA	4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat
TTTA	Trithiatrangulen
UHV	Ultrahochvakuum
UndecylTATA	4,8,12-Tri- <i>n</i> -undecyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat
UV	Ultraviolett
vis	visible
w	weak
wässr.	wässrig
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

1 Einleitung

Das wachsende Verständnis über die in der Natur arbeitenden molekularen Maschinen inspiriert Wissenschaftler immer mehr zum Design künstlicher molekularer Maschinen. Für die Entwicklung solcher künstlicher molekularer Maschinen wurde 2016 der Chemie-Nobelpreis verliehen. Grundlage dafür war die Weiterentwicklung der chemischen Synthese und der analytischen Möglichkeiten zur Charakterisierung von Molekülen.

Nachdem 1959 der Grundgedanke über molekulare Maschinen publik wurde, gelangen vor allem in den letzten zwei Jahrzehnten revolutionäre Nachahmungen aus der Natur sowie die Synthese künstlicher molekularer Maschinen.^[1–3] Wie ihre makroskopischen Vorbilder setzen sich auch die molekularen Varianten aus einzelnen Bauteilen zusammen. Diese Fragmente wie Schalter, Drähte, Zahnräder oder Ventile wurden in ihrer Funktion auf unterschiedlichsten Wegen für verschiedene Anwendungen in molekularem Maßstab nachgeahmt.^[4–6] Die meisten molekularen Maschinen bzw. deren Bauteile wurden in Lösung angewendet, was zur Folge hat, dass die einzelnen Moleküle ihre Funktion ungerichtet und unabhängig voneinander verrichten. Diese Nachteile können umgangen werden, indem die Bauteile auf einer Oberfläche fixiert werden. Voraussetzung dafür ist jedoch die Abstimmung des Systems auf die Oberfläche in Bezug auf diverse Grundlagen der Oberflächenchemie und –physik. Die Modifizierung von Oberflächen auf molekularer Ebene erfolgt zumeist über selbstorganisierende Monolagen (SAM), wobei die Affinität einer Verbindung oder eines Elements zu der entsprechenden Oberfläche ausgenutzt wird. Man erhält diese Monolagen, indem die vorbereitete Oberfläche in eine Lösung mit der zu assemblierenden Substanz getaucht wird. Die wohl häufigsten Kombinationen sind thiolbasierte Monolagen auf Goldoberflächen^[7–12] und silanbasierte Monolagen auf Quarz- und Siliziumoberflächen^[13–18]. Konkrete Beispiele thiolbasierter Monolagen mit einer Azobenzol-Funktionalisierung sind in Abbildung 1 gezeigt. Azobenzole sind photochrome Verbindungen, die bei Belichtung von der stabileren *trans*- in die *cis*-Konfiguration schalten. Bei Belichtung mit UV-Licht oder durch thermische Relaxationen isomerisieren diese Moleküle wieder zum *trans*-Isomer.^[19–21] In Azobenzolalkanthiol-Monolagen wird diese *cis-trans*-Isomerisierung stark

1 Einleitung

gehemmt bzw. findet gar nicht statt. Grund dafür sind sterische Hinderungen, die durch eine zu dichte Packung der Moleküle auf der Oberfläche bedingt sind.^[22–26] Ein Ansatz, um die Packungsdichte der Azobenzole auf der Oberfläche zu reduzieren, war die Präparation von gemischten Monolagen.^[27–30] Wie in Abbildung 1(b) dargestellt, sollten zwischen den Azobenzolalkanthiolen weitere Alkanthiole ohne Funktionalisierung adsorbieren, wodurch das Azobenzol keine sterische Hinderung mehr erfährt. Jedoch gelang die Präparation dieser gemischten Monolagen nur bedingt. Verschiedene Thiole, auch in unterschiedlichsten Mischungsverhältnissen zueinander oder auch die Verwendung von asymmetrischen Disulfiden führten zu keinen wohlgeordneten Monolagen, sondern vielmehr zu Domänenbildung und Phasenseparation. Somit bleibt die Packung der Azobenzole in den entsprechenden Domänen der gemischten Monolagen im Vergleich zu den reinen Azobenzolalkanthiol-Monolagen nahezu unverändert und die *cis-trans*-Isomerisierung kann auch hier nicht ausreichend realisiert werden.^[29;31–34]

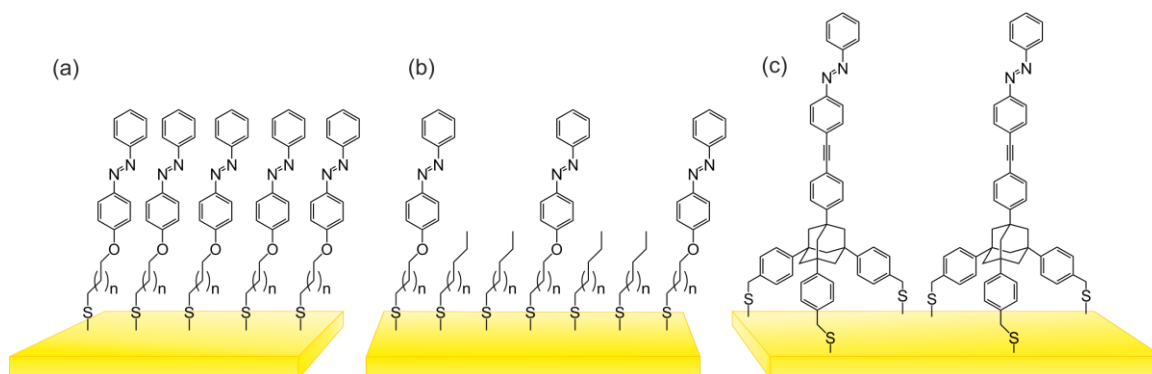


Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener thiolbasierter Monolagen auf Goldoberflächen mit Azobenzolen als photochrome Schalter. (a) Reine Azobenzolthiol-Monolagen, (b) gemischte Monolagen aus Azobenzol- und Alkanthiolen und (c) Monolagen von sogenannten Dreibein-Azobenzolen.^[26]

Ein weiterer Ansatz, um das Problem der sterischen Hinderungen zu eliminieren, besteht darin, die lateralen Abstände der Thiole untereinander zu vergrößern. Das kann durch Substitution der Azobenzole, beispielsweise mit Alkylketten^[34;35], oder durch die Verwendung sogenannter Dreibeine^[36;37], siehe Abbildung 1(c), realisiert werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Azobenzol-Dreibeine auch auf Goldoberflächen eine *cis-trans*-Isomerisierung eingehen können. Außerdem sind die Azobenzole durch die molekulare Struktur von der Oberfläche und den

1 Einleitung

Nachbaratomen entkoppelt, wodurch das Isomerisierungsverhalten nahezu dem aus der Lösung gleicht.^[36] Allerdings ist die neunstufige Synthese dieser Moleküle ausgehend vom Adamantan sehr aufwendig.^[27–31] Ein weiterer, synthetisch weniger aufwendiger Ansatz, um Azobenzolen genügend Raum zur Isomerisierung zu verschaffen, ist das sogenannte Plattform-Konzept (Abbildung 2). Dabei ist das Azobenzol über einen Ethinyl-Spacer an ein Triazatriangulen (TATA) gebunden.^[38;39] Diese TATA-Plattformen bilden selbstorganisierende Monolagen auf Goldoberflächen, welche mit der Stabilität von Thiol-SAMs auf Gold vergleichbar sind.

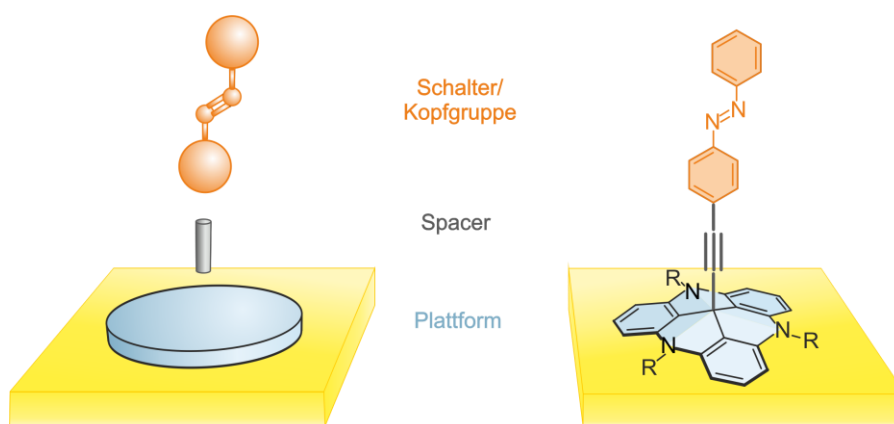


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Plattform-Konzepts bestehend aus einer Plattform (blau), einem Spacer (grau) und einem Azobenzol (orange) auf einer Goldoberfläche (gelb).

Kationische TATA-Plattformen und deren mit Azobenzol funktionalisierte Derivate mit propyl- und octyl-Seitenketten wurden mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) auf Goldoberflächen untersucht. Je nach Länge der Seitenkette unterscheiden sich die lateralen Abstände der Plattformen zueinander.^[40;41] Die *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzol-TATA-Plattformen konnte in Lösung^[38;39] sowie auf Goldoberflächen^[42;43] erfolgreich nachgewiesen werden. Außerdem bietet das Plattform-Konzept viele Variationsmöglichkeiten. So konnten bereits in Bezug auf den Schalter bzw. die Kopfgruppe einige Modifikationen vorgenommen werden. Beispielsweise wurden Prophyrine^[44], Diazocine^[45] und Imine^[46] für verschiedenste Anwendungen mit der Plattform verknüpft und auf Oberflächen untersucht.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das bereits vorhandene Plattform-Konzept erweitert (Abbildung 3), sowie die Eigenschaften von Monolagen auf verschiedenen Oberflächen untersucht werden. Vor allem die Modifikation der Plattform selbst stand im Fokus. So sollten Triazatriangulene mit verschiedenen Seitenkettenlängen synthetisiert und bezüglich der lateralen Abstände in Monolagen mittels STM untersucht werden. Auch die Optimierung einer bereits bekannten, alternativen Syntheseroute für TATA-Plattformen, die auf dem herkömmlichen Weg nicht synthetisiert werden können, war Ziel dieser Arbeit.

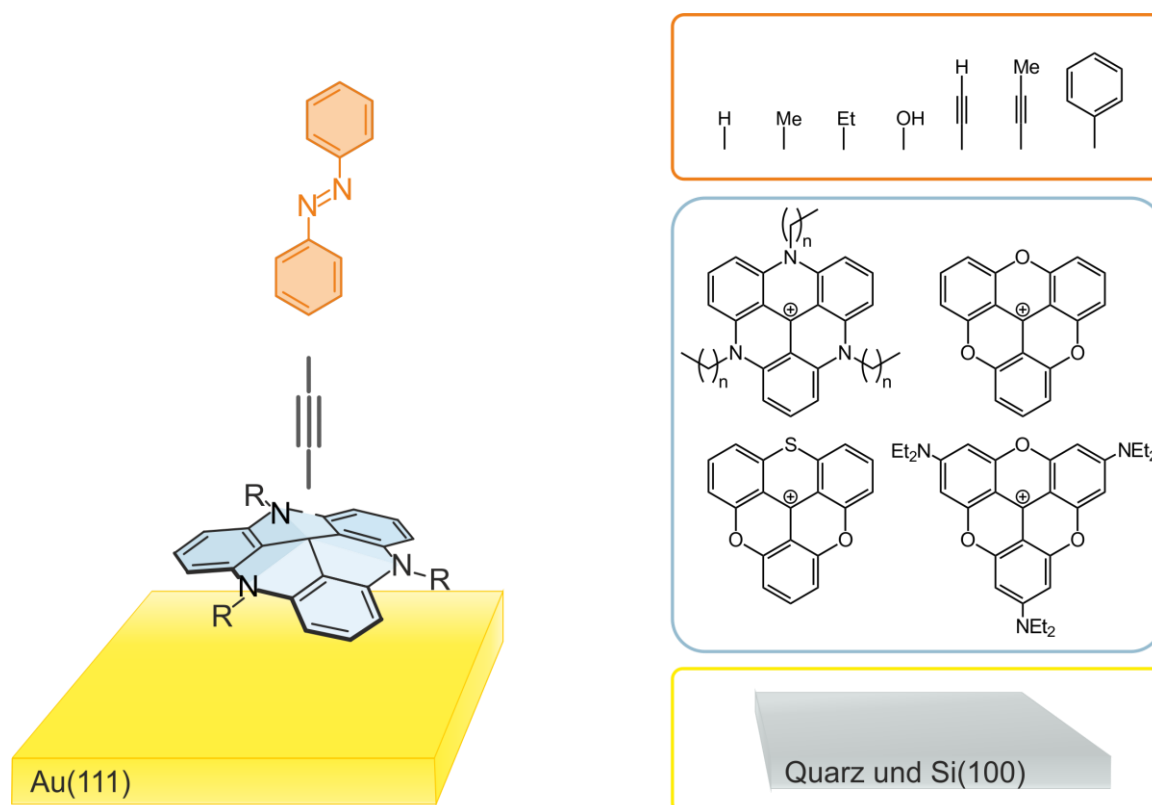


Abbildung 3: Darstellung des modularen Plattform-Konzepts mit den geplanten Erweiterungen. Dabei sind alle abgebildeten Moleküle oder Molekülteile als Bausteine zu verstehen, die miteinander unterschiedlichst kombiniert werden sollten.

Plattformen mit Sauerstoff- oder Schwefel- anstatt Stickstoff-Verbrückungen sollten ebenfalls synthetisiert werden. Hier lag der Schwerpunkt insbesondere auf der Funktionalisierung von Trioxatriangulenen an den Seitenketten und zusätzlich am zentralen Kohlenstoffatom. Mithilfe verschiedener Methoden der Oberflächenanalytik sollten diese hergestellten Moleküle in Monolagen untersucht werden.

2 Aufgabenstellung

Einige der Azo-TATAs sollten erneut synthetisiert und deren Monolagen mit weiteren Methoden analysiert werden. Dabei standen das Schaltverhalten, die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen und die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche besonders im Fokus der Untersuchungen. Hierfür sollten Oberflächen präpariert werden, die in Kooperation mittels IRRAS-Messungen untersucht werden sollten. Außerdem sollten eigene XPS- und NEXAFS-Messungen an einer Synchrotronquelle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und ausgewertet werden. Bisher wurden vor allem funktionalisierte Triazatriangulene auf Au(111)-Oberflächen untersucht. Gold als metallische, leitende Oberfläche ist besonders geeignet für diverse Anwendungen und Messmethoden, aber durch die Überlappung der Molekülorbitale aus der Monolage mit denen der Goldoberfläche entstehen auch einige Nachteile. Beispielsweise nimmt die Oberfläche dadurch Einfluss auf das Schaltverhalten der Moleküle. Aus diesen Gründen sollte das Plattform-Konzept auf andere Oberflächen wie Quarz oder Silizium übertragen werden. Hierbei war eine vollständige Charakterisierung der Moleküle auf Quarz bzw. nativem Silizium unumgänglich. Erschwerend kam hinzu, dass die Auswahl der zur Verfügung stehenden Analytikmethoden bei nicht-leitenden Oberflächen deutlich reduziert ist.

Eine besondere Methode zur Oberflächenfunktionalisierung ist die Oberflächensynthese, bei der Moleküle zunächst adsorbieren und an dieser Adsicht Synthesen zur weiteren Modifizierung der Monolage stattfinden. Solche Oberflächensynthesen als Präparationsmethode bieten viele Vorteile, sind aber bisher noch nicht mit dem Plattform-Konzept untersucht worden. In dieser Arbeit sollten Oberflächensynthesen auf Gold- und Quarzoberflächen durchgeführt, optimiert und analysiert werden. Wie in Abbildung 4 gezeigt, sollte dabei die kationische Plattform adsorbiert und anschließend durch eine Oberflächen-synthese funktionalisiert werden.

2 Aufgabenstellung

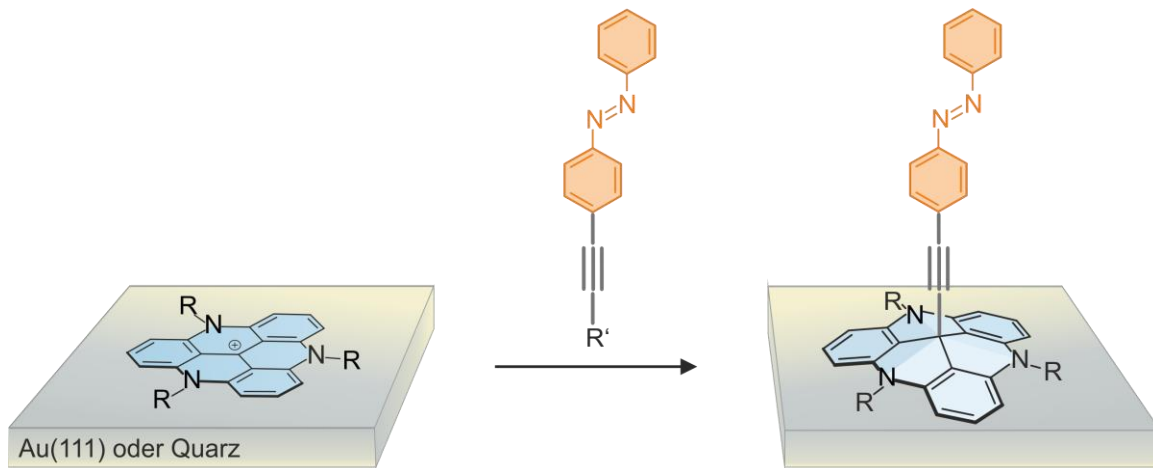


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Oberflächensynthese ausgehend von einer kationischen TATA-Monolage.

Auf Goldoberflächen sollte die beschriebene Synthese an einer TATA-Plattform mit reinen Alkyl-Seitenketten durchgeführt werden. Auf Quarzoberflächen sollten zusätzlich Plattformen mit Hydroxyl-Seitenketten für die Oberflächensynthese verwendet werden, welche vorab kovalent an die Oberfläche zu binden waren. Somit stellten sowohl die Modifikationen physisorbierter und chemisorbierter TATA-Plattform mittels Oberflächensynthesen interessante Ziele dieser Arbeit dar.

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

3.1 Grundlagen zur Plattformsynthese

Die erste Plattformsynthese wurde 1964 veröffentlicht.^[47] Es gelang die Synthese von 4,8,12-Trioxatriangulen (TOTA) und einiger Derivate und die Bestimmung der pK_{R+} -Werte dieser Verbindungen. Im Jahr 2000 wurde erstmals die Synthese von 4,8,12-Triazatriangulenen (TATAs) veröffentlicht.^[48]

Seither wurden die Plattformsynthesen weiterentwickelt und optimiert.^[38;39;49–51] Die Reaktion der Plattform-Vorstufe ausgehend von 1,3-Dimethoxybenzol unter Verwendung von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) und Diphenylcarbonat steigerte die Ausbeute von 57%^[47] bei der ursprünglichen Reaktion auf 85%^[38]. In Abbildung 5 ist die optimierte Reaktion gezeigt. Zuerst wird das 1,3-Dimethoxybenzol in *ortho*-Position zu beiden Methoxygruppen lithiiert. Der Reaktionsmischung wird Diphenylcarbonat zugesetzt und nach dreifacher nucleophiler Reaktion wird das Carbinol erhalten. Dieses wird mit Tetrafluorborsäure unter Wasserabspaltung zum Carbeniumion umgesetzt.^[51]

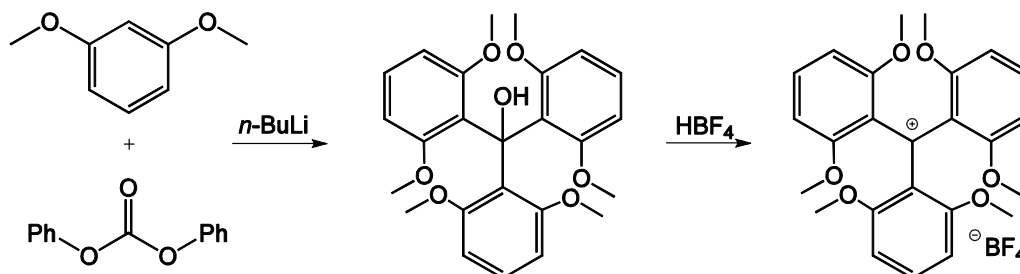


Abbildung 5: Reaktion ausgehend von 1,3-Dimethoxybenzol, *n*-BuLi und Diphenylcarbonat zum Carbinol mit anschließender Umsetzung zum Carbeniumion.^[38;51]

Die TATA-Plattformen werden ausgehend von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)-methylcarbeniumtetrafluorborat mit einem Überschuss an primären Aminen synthetisiert. Die Reaktion wird in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei 200 °C für mindestens 24 Stunden durchgeführt. Bei Aminen mit kürzeren Alkylketten wird Benzoesäure zur Siedepunkterhöhung des Reaktionsgemischs hinzugefügt.^[51]

Wie in Abbildung 6 dargestellt, wird zunächst eine Methoxygruppe unter Methanolabspaltung gegen das primäre Amin substituiert. Nun befindet sich das mittlerweile sekundäre Amin bereits in räumlicher Nähe zu einer weiteren Methoxygruppe. Diese wird ebenfalls substituiert, woraus ein Ringschluss in Form

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

einer Aza-Verbrückung resultiert. Dieser Mechanismus erfolgt zwei weitere Male und man erhält eine TATA-Plattform.^[51]

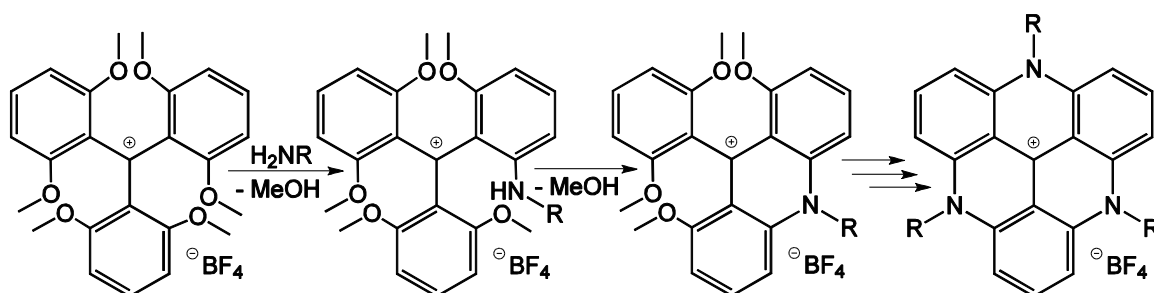


Abbildung 6: Insgesamt sechsfache nucleophile Substitution von Methoxygruppen durch primäre Amine zur Herstellung einer TATA-Plattform.

Zahlreiche Plattformderivate konnten bisher synthetisiert werden. Die Stammsysteme und deren Darstellung sind in Abbildung 7 zusammengefasst. Die erste Aza-Verbrückung erfolgt bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zum roten Tetramethoxyphenylacridinium (TMPA). Hier weist der Phenylring mit zwei Methoxygruppen einen Torsionswinkel von 90° zu dem Acridingerüst auf.^[51] Für die zweite Aza-Verbrückung werden bereits Temperaturen von etwa 110°C und eine Reaktionszeit von ungefähr einer Stunde benötigt. Das zweifach aza-verbrückte Plattform-Derivat ist grün und wird als Dimethoxyquinacridinium (DMQA) bezeichnet. Dieses Derivat weist eine helicale Chiralität auf, bei der die Drehachse horizontal durch das zentrale Kohlenstoffatom verläuft. Die Enantiomere konnten bereits erfolgreich getrennt werden.^[51–53] Die Reaktion vom DMQA-System zur TATA-Plattform benötigt ungefähr 200°C und eine Reaktionszeit von etwa 24 Stunden. Die oxa-verbrückten Nebenprodukte werden bei der Reaktion ebenfalls durchlaufen und werden bei einem nicht ausreichenden Überschuss an eingesetztem Amin bevorzugt gebildet. Es handelt sich dabei um Diazaoxatriangulen (DAOTA), Azadioxatriangulen (ADOTA) und Trioxatriangulen (TOTA) Plattform-Derivate. Die Reaktionszeiten sind bei den oxa-verbrückten Derivaten kürzer, die Temperaturen jedoch identisch zu denen der aza-verbrückten Derivate.^[51]

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

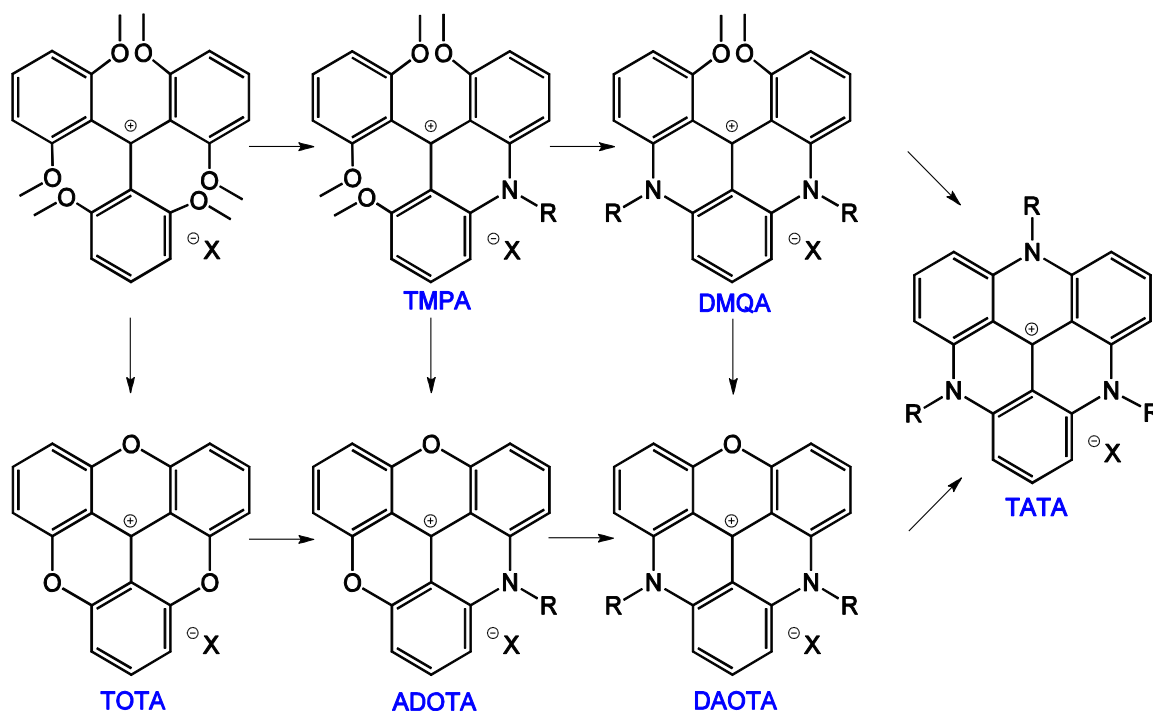


Abbildung 7: Syntheschema der TATA-Plattform und ihrer Vorstufen/Derivate.^[51]

Der Notwendigkeit höherer Temperaturen und längerer Reaktionszeiten für die zweite und dritte Verbrückung der Plattform-Moleküle liegen zwei verschiedene Faktoren zugrunde. Zum einen die zunehmende Stabilisierung des Kations mit jeder weiteren Substitution, zum anderen müssen Rotationsbarrieren überwunden werden, um die nötige planare Konformation an der entstehenden Verbrückung zu erreichen.^[51;54]

Nebenprodukte bei der Plattformsynthese, außer den bereits genannten, sind 12c-funktionalisierte Derivate. Dabei handelt es sich um Plattformen, die am zentralen Kohlenstoffatom derivatisiert sind.^[55] Diese Moleküle sind in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber weiterer nucleophiler Substitution stark gehemmt.^[54] In Abbildung 8 sind die möglichen Reaktionen einer TOTA-Plattform mit dem primären Amin gezeigt. Zum einen findet die Substitution der Oxa-Verbrückungen schrittweise zu den aza-Verbrückungen statt. Außerdem bildet sich in einer Gleichgewichtsreaktion das sogenannte *leuco*-Addukt (Abbildung 8 links). Dieses *leuco*-Addukt kann sich bei allen Zwischenstufen der TATA-Synthese bilden. Nur das Edukt ist an der 12c-Position durch die Methoxygruppen und die Verdrillung des Moleküls sehr stark abgeschirmt. Gleichgewichtsbestimmende Faktoren sind die Nucleophilie und Konzentration des Amins, die Temperatur und die Elektrophilie des Kations. So minimiert sich die *leuco*-Addukt-Bildung bei höheren

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

Temperaturen und mit jeder weiteren Aza-Verbrückung bedingt durch die abnehmende Elektrophilie des Kations. Mit abnehmender Nucleophilie des Amins verschiebt sich das Gleichgewicht wieder in Richtung des *leuco*-Adduktes.^[54]

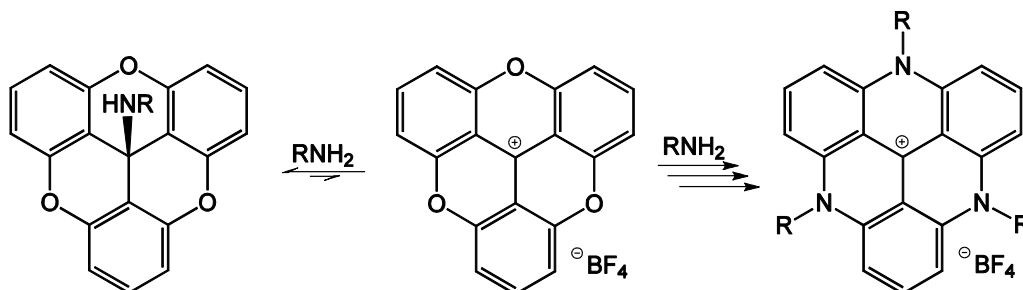


Abbildung 8: Umsetzung einer TOTA-Plattform mit einem primären Amin. *Links*: Gleichgewichtsreaktion zwischen TOTA und dem leuco-Addukt, *rechts*: Schrittweise Reaktion von TOTA mit drei Äquivalenten Amin zur TATA-Plattform.

Ein weiteres Nebenprodukt sind die in 12c-Position hydrierten Derivate (Abbildung 9). Sie entstehen durch einen reduktiven Ringschluss und lassen sich mittels Luftsauerstoff oder Säure zum entsprechenden Kation oxidieren.^[50;54] Ob und in welchem Maße die Reaktion stattfindet, ist ebenfalls abhängig von der Konzentration und Nucleophilie des Amins und der Temperatur. Hier begünstigen hohe Temperaturen die Bildung des hydrierten Nebenproduktes. Eine Erhöhung der Konzentration des Amins hingegen führt zur gewünschten Produktbildung.^[54]

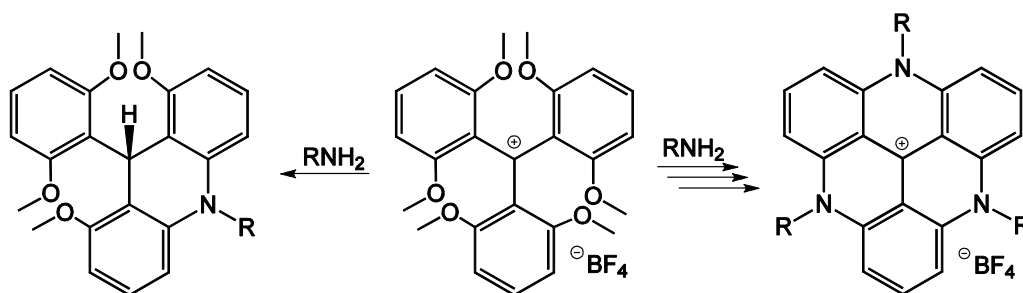


Abbildung 9: Umsetzung mit einem primären Amin. *Links*: Reduktiver Ringschluss zum hydrierten Derivat, *rechts*: Schrittweise Reaktion mit drei Äquivalenten Amin zur TATA-Plattform.

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

Die Stabilität der verschiedenen Plattform-Kationen nimmt durch Erweiterung der Delokalisierung der positiven Ladung und der entstehenden Planarität mit jeder Verbrückung zu. Die aza-verbrückten Derivate weisen eine wesentlich höhere Stabilität als die oxo-verbrückten Plattform-Moleküle auf. In der Literatur wird die Stabilität der Derivate mit dem pK_{R+} -Wert angegeben.^[47;54;56] Der pK_{R+} -Wert ist ein Maß für die Hydroxid-Affinität des Kations. Es ist der pH-Wert, bei dem das Carbeniumion und der korrespondierende Alkohol in gleicher Konzentration vorliegen. Im Fall der Plattform-Derivate können die pK_{R+} -Werte nur mittels Extrapolation ermittelt werden, somit muss die pH-Skala über den messbaren Bereich hinaus erweitert werden.^[56] So liegt der pK_{R+} -Wert des TOTA-Kations noch im messbaren Bereich bei 9.05^[47], der einer TATA-Plattform mit Methyl-Seitenketten bei 23.7^[48;56]. In Abbildung 10 sind verschiedene TATA-Derivate mit ihren pK_{R+} -Werten dargestellt.

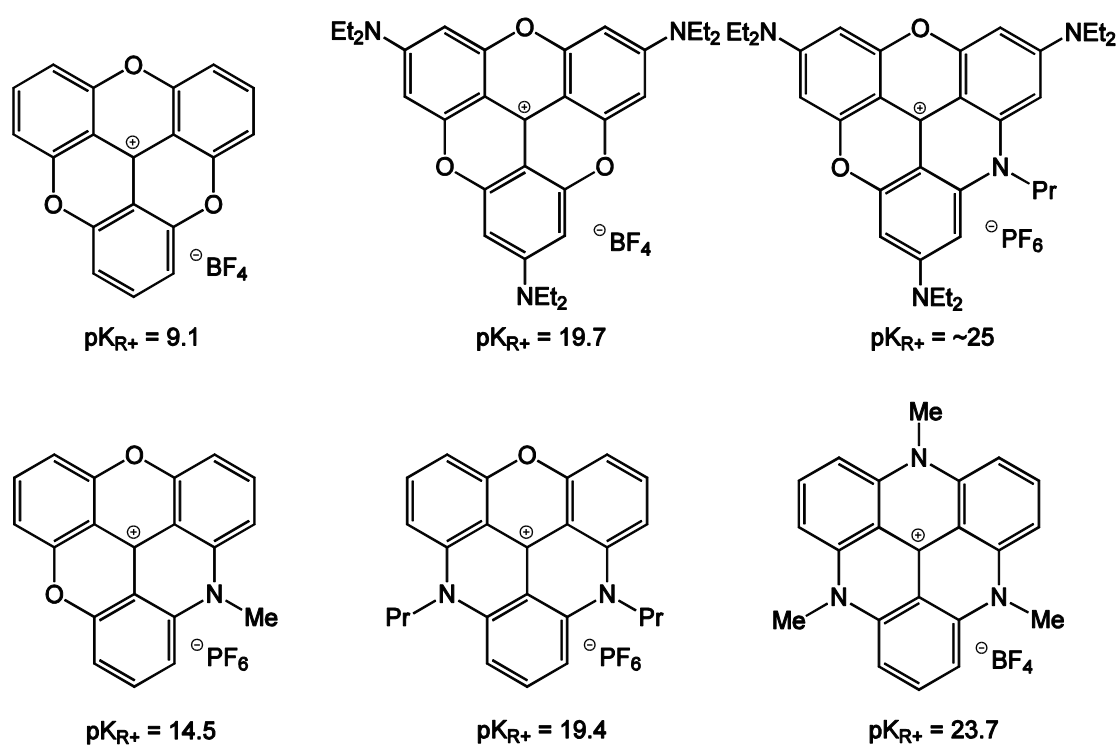


Abbildung 10: Verschiedene Plattform-Derivate und ihre pK_{R+} -Werte.^[47;48;56]

3.2 Synthese von TATA-Plattformen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden TATA-Plattformen mit verschiedenen Seitenketten synthetisiert (Abbildung 11). Die Seitenkettenlängen von drei Kohlenstoffatomen pro Seitenkette (PropylTATA) bis vierzehn Kohlenstoffatomen pro Seitenkette (TetradecylTATA) wurden synthetisiert und auf die Abhängigkeit der lateralen Abstände in Monolagen auf Au(111) von der Seitenkettenlänge per Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht (Kapitel 8.1). Die Ethanol- und PropanolTATA-Plattformen sollten ebenfalls per STM auf Au(111) untersucht werden, dienten aber zusätzlich noch zur Präparation von Monolagen auf Quarzoberflächen (Kapitel 6).

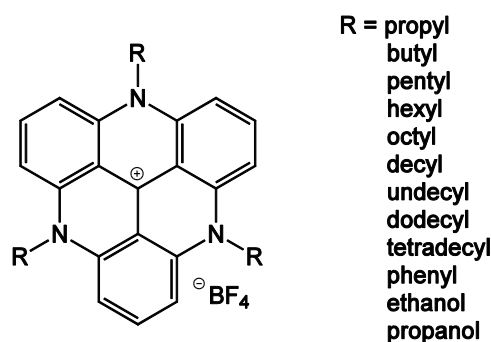


Abbildung 11: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte TATA-Kationen.

Die Synthese der TATA-Plattformen wurde analog zu den literaturbekannten Varianten von Propyl-^[51] und Hexyl-^[57] bzw. Octyl-^[51] und DodecylTATA^[38] durchgeführt. Die Schwierigkeiten der Plattformsynthese liegen in der Isolierung des gewünschten Produktes. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, werden zahlreiche Zwischenstufen durchlaufen und es kann zur Bildung diverser Nebenprodukte kommen. Viele dieser Nebenprodukte unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften kaum von denen der TATA-Plattform. Somit ist die Isolierung meist schwierig und mit starken Ausbeuteverlusten verbunden. Alle Synthesen zu den entsprechenden TATA-Plattformen wurden unter Raumatmosphäre durchgeführt, da bereits der Luftsauerstoff ausreicht, um hydrierte Nebenprodukte (siehe Kapitel 3.2) wieder zum Kation zu oxidieren. Bei der Synthese der TATA-Plattformen werden Temperaturen von über 200 °C benötigt, um die dritte Aza-Verbrückung zu realisieren. Dafür wird NMP als hochsiedendes Lösungsmittel eingesetzt. Ein Zusatz von Benzoesäure ist bis

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

einschließlich Hexylamin notwendig, um den Siedepunkt des Reaktionsgemischs zu erhöhen und somit die nötige Amin-Konzentration in der Lösung zu gewährleisten. Die Synthese der Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl- und OctylTATA verlief mit moderaten Ausbeuten (39 – 55 %) und die Produkte konnten vollständig isoliert werden.

Nicht nur die entstehenden Nebenprodukte, sondern auch das eingesetzte Amin kann bei der Aufreinigung zu Problemen führen. Um die Entstehung der oxa-verbrückten Derivate weitestgehend zu hemmen, muss das Amin in einem 30fachen Überschuss eingesetzt werden. Die kurzkettigen Amine lassen sich einfach wieder abtrennen, die längerkettigen hingegen nicht. So konnte die UndecylTATA-Plattform erst nach Umkristallisation aus Acetonitril mit anschließendem, ausgiebigen Waschen mit heißem Diethylether mit einer Ausbeute von 13 % isoliert werden. Die TetradecylTATA-Plattform konnte nicht vollständig isoliert werden. Trotz mehrfacher saurer Aufarbeitung, Umkristallisation und Reinigung über Kieselgel ist noch Tetradecylamin vorhanden (TetradecylTATA : Tetradecylamin 1:2). Dieses Gemisch wurde rastertunnel-mikroskopisch untersucht und es wurde festgestellt, dass solche Mengen an verbliebendem Amin den Adsorptionprozess der TATA-Plattform auf Au(111) nicht wesentlich behindern (siehe Kapitel 8.1).

Die Plattformen mit Hydroxyl-Seitenketten waren bereits literaturbekannt.^[38;57] Die Plattform-Synthese mit Ethanol-Seitenketten wurde experimentell vereinfacht, führte allerdings zu geringeren Ausbeuten (von 41 %^[57] auf 29 %). Die Ausbeute der Synthese von PropanolTATA konnte annähernd reproduziert werden (27 %^[38]; 20 %).

3.2.1 Alternative Syntheseroute

Die herkömmliche Synthese von TATA-Plattformen ausgehend von 1,3-Dimethoxybenzol über Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)methylcarbeniumtetrafluorborat mit anschließender Umsetzung primärer Amine weist ihre Grenzen auf.

Sollen beispielsweise Plattformen mit kurzen Seitenketten synthetisiert werden, so stellt der geringe Siedepunkt der Amine ein Problem dar. Plattformen mit weiteren funktionellen Gruppen an den Seitenketten müssen thermisch stabil genug sein, um die drastischen Reaktionsbedingungen zu überstehen. Auch die Nucleophilie des Amins muss ausreichend hoch sein, um die Konzentration der Nebenprodukte so gering wie möglich zu halten und damit das gewünschte Produkt überhaupt gebildet werden kann. Eine Möglichkeit, um die Plattform-Moleküle möglicherweise mit milderen Reaktionsbedingungen synthetisieren zu können, ist die Erhöhung der Elektrophilie der Vorstufe. Ein solcher Ansatz wurde bereits durchgeführt und ist in Abbildung 12 gezeigt.^[38] Ausgehend von 1,3-Difluorbenzol wurde eine fluorhaltige Vorstufe für die weitere TATA-Synthese hergestellt. Im ersten Schritt findet mittels Lithiumdiisopropylamid (LDA) eine *ortho*-Lithiierung statt. Dieses Produkt reagiert mit Diphenylcarbonat in 10 %iger Ausbeute zum entsprechenden Carbinol. Für die weitere Umsetzung mit Anilin zur TATA-Plattform wurde mittels Aluminiumchlorid *in situ* das Carbokation generiert und PhenylTATA mit einer Ausbeute von 3 % erhalten.

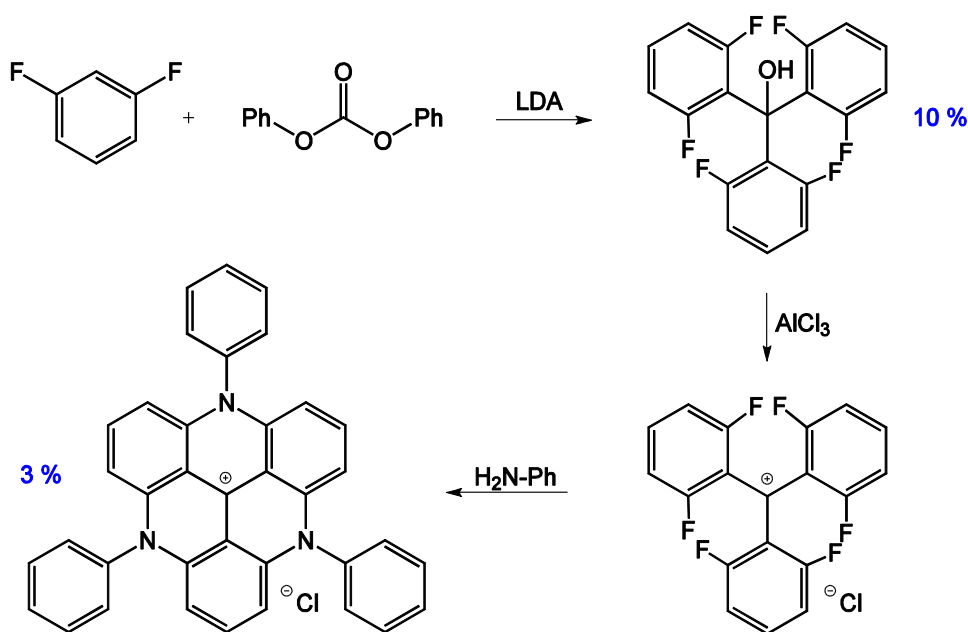


Abbildung 12: Alternative Route zur Synthese einer TATA-Plattform.^[38]

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

In der Literatur gibt es einen weiteren Ansatz zur Synthese der fluorhaltigen Carbinol-Vorstufe, bei dem ebenfalls von 1,3-Difluorbenzol ausgegangen wurde. Allerdings wurde für die Lithiierung *n*-Butyllithium verwendet und für die weitere Reaktion Diethylcarbonat.^[58] Mit dieser Vorschrift gelang es jedoch nicht das gewünschte Produkt zu synthetisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Synthese der fluorhaltigen Carbinol-Vorstufe sowie die weitere Umsetzung zu verschiedenen TATA-Plattformen optimiert werden. Für die Optimierung der Synthese der fluorhaltigen Carbinol-Vorstufe wurden die Lithiierungsreagenzien, die Carbonate und die Reaktionsbedingungen variiert. Die Lithiierung von Halogenbenzolen steht in Konkurrenz zu einem Halogen-Metall-Austausch. Je nach Lithiierungsreagenz und Reaktionsbedingungen kann jedoch selektiv lithiiert werden. Fluorbenzole sind besonders geeignet, da hier kein Halogen-Metall-Austausch stattfindet^[59] und durch die acidifizierende Wirkung auf benachbarte C-H-Bindungen selektiv in *ortho*-Position lithiiert werden kann.^[60–62] Die Schwierigkeit dieser Reaktion liegt darin, die anschließende Eliminierung (Abbildung 13) von Lithiumfluorid zu dem entsprechenden Arin zu verhindern. Triebkraft der Arinbildung ist die relativ hohe Gitterenergie des entstehenden Lithiumfluorids (247 kcal/mol), welches bereits ab einer Temperatur von -30 °C begünstigt gebildet wird.^[60] Auch das Lösungsmittel und die Konzentration der Reaktionslösung hat Einfluss auf eine mögliche Eliminierung. So wird die Arinbildung bei der Verwendung von THF in einer weniger konzentrierten Reaktionslösung verringert.^[63] Unbedingt notwendig für die Syntheseoptimierung ist, dass die Arinbildung auf ein Minimum reduziert wird. Denn das hochreaktive Arin reagiert weiter zu zahlreichen Nebenprodukten. Es reagiert beispielsweise in einer Diels-Alder-Reaktion mit dem für die weitere Reaktion verwendeten Lösungsmittel Benzol.^[60]

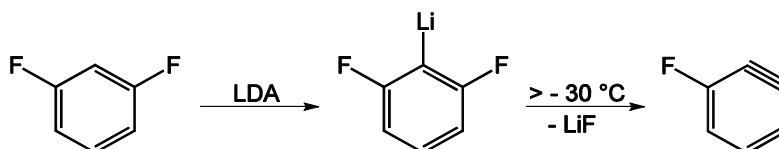


Abbildung 13: Lithiierung von 1,3-Difluorbenzol mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF bei -78 °C.^[62] Das Produkt kann eine Eliminierungsreaktion eingehen und Lithiumfluorid abspalten. Je höher die Temperatur (ab > -30 °C) und je konzentrierter die Lösung, desto eher wird die Eliminierung begünstigt.^[63;64]

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

Wie auch bei der herkömmlichen TATA-Synthese - ausgehend von 1,3-Dimethoxybenzol - wird die lithiierte Spezies direkt weiter umgesetzt. Die folgende Synthese benötigt längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen. Somit mussten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die einen Kompromiss zwischen möglichst wenig Arinbildung und maximaler Produktbildung darstellen. Hierzu wurden wie in Abbildung 14 gezeigt verschiedene Lithiierungsreagenzien und Reaktionsbedingungen getestet. Als Carbonate für die weitere Reaktion wurden Diethyl- und Diphenylcarbonat verwendet. Des Weiteren wurden Reaktionszeit, Temperatur, Lösungsmittel und Konzentrationen variiert.

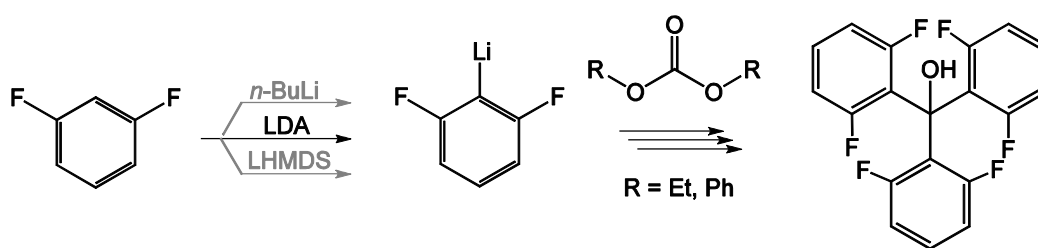


Abbildung 14: Verschiedene Versuche zur Darstellung des Carbinols durch Variation der Lithiierungsreagenzien für 1,3-Difluorbenzol und durch Umsetzung mit verschiedenen Carbonaten.

Bei der Verwendung von n -Butyllithium ($n\text{-BuLi}$) mit und ohne TMEDA oder Lithiumhexamethyldisilazid (LHMDS) als Lithiierungsreagenzien konnte trotz verschiedenster Reaktionsbedingungen kein Carbinol isoliert werden. Die entstandenen Nebenprodukte sind problematisch bei der Aufreinigung, da sie sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften kaum von denen des Produktes unterscheiden. Bei der Verwendung einer frisch hergestellten LDA-Lösung hingegen konnte das Carbinol mit einer Ausbeute von 58 % isoliert werden. Wichtig für die Reaktion ist die Verwendung von THF als Lösungsmittel, da es die lithiierte Spezies stabilisiert und somit die Arinbildung und weitere Nebenprodukte reduziert.^[63] Ein weiterer Unterschied zu der ursprünglichen Synthese ist die Verwendung von Diethylcarbonat anstatt Diphenylcarbonat. Die fluorhaltige, lithiierte Verbindung ist im Vergleich zur methoxyhaltigen, lithiierten Verbindung das schlechtere Nucleophil. Um die schlechtere Nucleophilie zu kompensieren, wird ein reaktiveres Carbonat für die nucleophile Substitution benötigt. Dafür eignet sich das Diethylcarbonat, mit Diphenylcarbonat konnte kein Carbinol isoliert werden. Der Nachteil bei der Verwendung von Diethylcarbonat

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

besteht darin, dass sich während der Reaktion zum Carbinol vermehrt Ethanolat bildet, welches als starkes Nucleophil reagiert und durch Substitution das in Abbildung 15 gezeigte Nebenprodukt bildet.

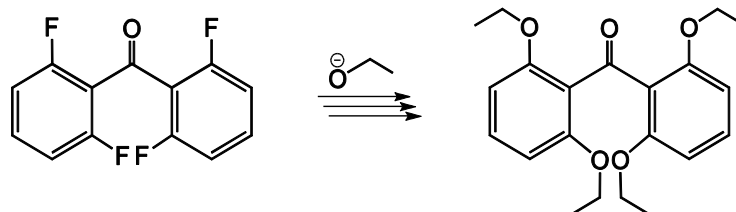


Abbildung 15: Nebenreaktion bei der Verwendung von Diethylcarbonat. Das entstehende Ethanolat reagiert mit einer Zwischenstufe in einer nucleophilen Substitution zu dem gezeigten Nebenprodukt.

Wird für die Reaktion Diphenylcarbonat verwendet, konnte das entsprechende Nebenprodukt nicht isoliert werden. Phenolat ist durch seine Mesomeriestabilisierung ein wesentlich schlechteres Nucleophil und wird die in Abbildung 15 gezeigte Nebenreaktion nicht eingehen. Reaktionstemperaturen und -zeiten wurden variiert, jedoch stellte sich heraus, dass die gewählten Parameter bereits die optimalen Bedingungen darstellen. Geringere Temperaturen wirken sich zwar verringernd auf die Arinbildung und somit auf die Quantität der Nebenprodukte aus, jedoch wird auch die gewünschte Reaktion zum Carbinol gehemmt. Bei den Versuchen unter verringerter Reaktionstemperatur, konnte kein Produkt isoliert werden, auch nicht bei verlängerten Reaktionszeiten. Auch die Ansatzgröße spielt bei dieser Reaktion eine wichtige Rolle, bei Halbierung oder Verdopplung des Ansatzes verringert sich die Ausbeute drastisch. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde ebenfalls optimiert. Nach Hydrolyse mit 10 %iger Salzsäure, Extraktion mit viel Diethylether und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit einem Lösungsmittelgemisch (Cyclohexan / Methanol 3:1) versetzt. Hierdurch konnte das in Abbildung 15 gezeigte Nebenprodukt quantitativ gefällt werden. Einengen der verbliebenen Lösung und anschließende Umkristallisation aus Trifluorethanol lieferte das Carbinol. Somit konnte die Ausbeute im ersten Reaktionsschritt mit 58 % nahezu auf das 6-fache gesteigert werden.

Der zweite Reaktionsschritt führt zum Carbokation und wurde bisher mit Aluminiumchlorid^[38] oder Schwefelsäure^[58] durchgeführt. Dieses Kation kann

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

aufgrund seiner hohen Reaktivität ($pK_{R^+} = -11.12$)^[58] nicht isoliert werden und wurde immer direkt weiter umgesetzt. Erkennen lässt sich der Erfolg der Reaktion deutlich am Farbumschlag. Die Lösung des Carbinols ist farblos, fügt man Säure hinzu, färbt sich die Lösung rubin-rot. Der Versuch, Trifluorethanol als stabilisierendes Lösungsmittel zu verwenden und Antimonpentachlorid als Säure hinzuzufügen, führte ebenfalls zur Bildung des Kations. Allerdings reicht bereits Umgebungsatmosphäre aus, um die Lösung wieder zu entfärben. Fügt man unter Stickstoffatmosphäre ein trockenes Amin für die Synthese einer TATA-Plattform hinzu, entfärbt sich die Lösung ebenfalls. Dies lässt sich auf die Bildung des *leuco*-Addukts zurückführen. In der Literatur wird die Bildung dieser unreaktiven Zwischenstufe erst ab der einfach verbrückten Plattform, dem TMPA-System beschrieben (Abbildung 16 links). Dabei liegt das Gleichgewicht deutlich auf der Seite des Kations. Bei der unverbrückten Plattform ist die sterische Hinderung für die nucleophile Addition zu groß, da die sechs Methoxy-Gruppen das zentrale Kohlenstoffatom abschirmen.^[54] Die sterische Abschirmung bei der fluorhaltigen Vorstufe hingegen ist wesentlich geringer und das Kohlenstoffatom in 12c-Position bedeutend reaktiver. Somit findet bei diesem Molekül die *leuco*-Addukt-Bildung, wie in Abbildung 16 gezeigt, bereits bei der unverbrückten Vorstufe statt. Dabei muss aufgrund der Entfärbung der Lösung das Gleichgewicht auf der Seite des *leuco*-Addukts liegen, was die Reaktivität des Moleküls deutlich herabsetzt.

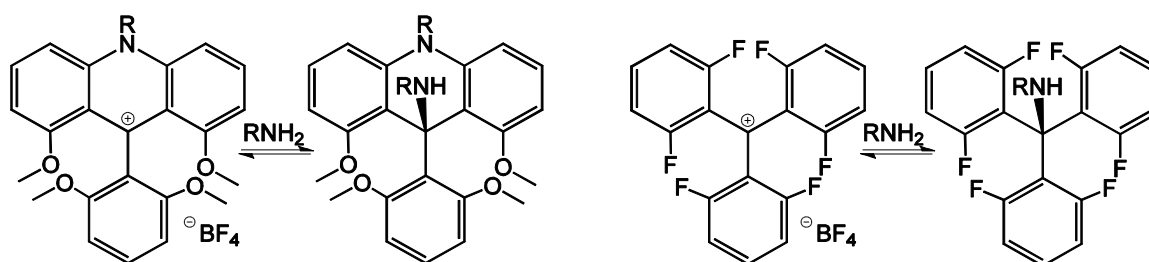


Abbildung 16: Bildung der *leuco*-Addukte von *links*: einem TMPA-System^[54] und *rechts*: der fluorhaltigen TATA-Plattform-Vorstufe.

Das Gleichgewicht zwischen Kation und *leuco*-Addukt beeinflussende Parameter sind wie bereits zu Beginn des Kapitels 3 beschrieben, Nucleophilie und Konzentration des Amins und Temperatur und Elektrophilie des Kations.^[54] Die hohen Temperaturen und die hohe Konzentration des Amins können jedoch nicht verändert werden, da sie essentiell für die Bildung der TATA-Plattform sind. Die

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

Elektrophilie des Kations kann durch geeignete Modifizierung verändert werden. Zunächst wurde die weitere Synthese zur TATA-Plattform ausgehend von dem bereits synthetisierten, fluorhaltigen Carbinol durchgeführt (Abbildung 17). Hierzu wurde das Carbinol unter Stickstoffatmosphäre mit äquimolaren Mengen Fluorantimonsäure versetzt. Die rubinrote Lösung wurde dann mit einem Überschuss an Amin versetzt und in NMP mindestens 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Synthese wurde mit verschiedenen Aminen in unterschiedlichen Konzentrationen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Das entsprechende Produkt konnte aber nur bei der Verwendung von Propyl- und Octylamin isoliert werden. Die Anzahl und das Verhältnis der Nebenprodukte sind um ein Vielfaches höher als bei der Methoxy-Route (Abbildung 6), was die Aufreinigung erschwert und die Ausbeuten stark herabsetzt. Diese Gegebenheit ist dem Vorhandensein des *leuco*-Adduktes geschuldet, das Kation würde wahrscheinlich auch bei geringeren Temperaturen und Reaktionszeiten zur TATA-Plattform reagieren. Somit mussten die Reaktionsbedingungen weiter getestet und auf diesen speziellen Syntheseweg abgestimmt werden. Hierfür wurden die Syntheserouten verglichen. Bei der Methoxy-Variante reicht Rühren bei Raumtemperatur mit Amin im Überschuss aus, damit sich in guten Ausbeuten die einfach verbrückte Plattform (TPMA-System, siehe Abbildung 10) bildet.^[54;65] Bei der Fluor-Variante hingegen reicht diese Temperatur für die erste Verbrückung nicht aus, außer dem Edukt konnten keine weiteren Komponenten identifiziert werden. Auch bei 110 °C, wo die Methoxy-Variante bereits die zweite Azabrücke ausbildet,^[54;66] kann bei der Fluor-Syntheseroute nur das Edukt identifiziert werden. Hier sind in den MALDI-MS-Spektren einige weitere Signale zu finden, allerdings nicht die der einfach oder zweifach verbrückten oder substituierten Plattform-Derivate. Die dreifach verbrückte TATA-Plattform wird über die Methoxy-Syntheseroute bei 220 °C erhalten.^[48;54] Über die Fluor-Variante gelang dies nur bei der Verwendung von Propyl- und Octylamin. Die Ausbeuten sind mit unter 10 % auch bei längeren Reaktionszeiten wesentlich schlechter als über die Methoxy-Syntheseroute und die Aufreinigung ist aufgrund der zahlreichen Nebenprodukte sehr aufwendig. Der Versuch, Methyl-, Ethyl- oder OctadecylTATA-Plattformen mit dieser Methode zu synthetisieren und zu isolieren, ist trotz verschiedenster Reaktionsbedingungen, wie z.B. Reaktionen im Autoklaven, in der Mikrowelle oder Reaktionszeiten über einen Zeitraum von bis zu 72 Stunden, fehlgeschlagen.

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

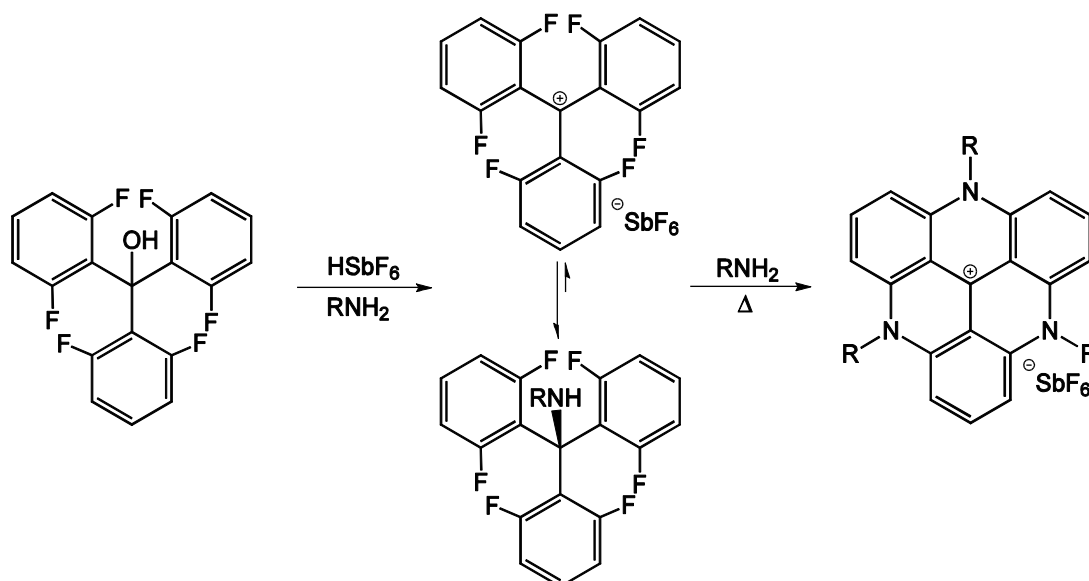


Abbildung 17: Synthese ausgehend vom fluorhaltigen Carbinol über das Kation-*leuco*-Addukt-Gleichgewicht zu verschiedenen TATA-Plattformen.

Erfolgreich war eine Mikrowellensynthese zur PhenylTATA-Plattform, die mit Anilin unter 20 bar bei 200 °C in NMP durchgeführt wurde. Auch hier sind viele Nebenprodukte entstanden, aber die PhenylTATA-Plattform konnte in einer Ausbeute von 11 % isoliert werden. Somit konnte die Ausbeute von 3 %^[38] um nahezu ein 4-faches gesteigert werden.

Ein weiterer Ansatz für die Synthese von TATA-Plattformen über die Fluor-Variante geht von dem Carbinol aus. Es ist weniger reaktiv gegenüber Aminolysen als das Kation, jedoch sollte es reaktiver sein als das *leuco*-Addukt. Auch für diese Reaktionen wurden vorerst die drei Bedingungen gewählt, die bei der Methoxy-Kation-Variante zu den 1-, 2- und 3-fach verbrückten Plattformen führen. Zum Vergleich wurde auch das Methoxy-Carbinol den gleichen Bedingungen ausgesetzt. Bei beiden Varianten wurden aus dem Reaktionsgemisch kleine Proben entnommen, mit Tetrafluorborsäure versetzt, extrahiert und per MALDI-MS-Spektrometrie untersucht. Bei Raumtemperatur und bei 110 °C konnten bei beiden Ausgangsstoffen vor allem das jeweilige Edukt und in Spuren die 1-fach verbrückte Plattform in den MALDI-MS-Spektren beobachtet werden. Bei 220 °C und wesentlich längeren Reaktionszeiten kann bei der Methoxy-Vorstufe ein umfangreiches Produktgemisch bestehend aus 1-fach, 2-fach aza- und mehrfach oxa-verbrückten Plattformen beobachtet werden. Das Massesignal der TATA-

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

Plattform konnte in den Spektren jedoch nicht gefunden werden. Ausgehend von dem Fluor-Carbinol kann in den MALDI-MS-Spektren die TATA-Plattform beobachtet werden, allerdings dominiert ein anderer Massenpeak die Spektren. Dieses Produkt konnte isoliert und analysiert werden und ist in Abbildung 18 dargestellt.

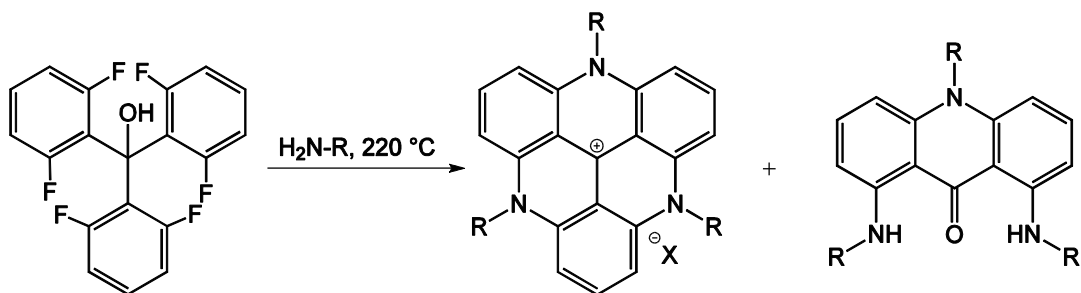


Abbildung 18: Reaktion des Fluor-Carbinols mit primären Aminen bei 220°C zur TATA-Plattform und zu einem Acridon.

Triphenylmethanolate neigen unter Hitzeeinwirkung dazu, einen Aryl-Substituenten abzuspalten und Ketone zu bilden.^[67;68] Bei einem unsubstituierten Triphenylmethanol sind dafür Temperaturen zwischen 280 und 320°C notwendig.^[68] Sterische und elektronische Einflüsse können diese Temperatur herabsetzen.^[67–69] Voraussetzung für diese Reaktion ist das Vorhandensein des Alkoholates, welches zum Keton reagiert und ein Aryl-Anion generiert. In welcher Reihenfolge die einzelnen Reaktionsschritte hier stattfinden, kann nur vermutet werden. Es gibt im MALDI-Spektrum jedoch bereits bei 110°C ein Signal für die einfach verbrückte Plattform, aber keines vom Acridon. Somit scheint zuerst die Aza-Verbrückung, dann die Keto-Bildung mit einhergehender Aryl-Abspaltung und anschließend die Substitution der beiden Fluoratome gegen die Amine stattzufinden.

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

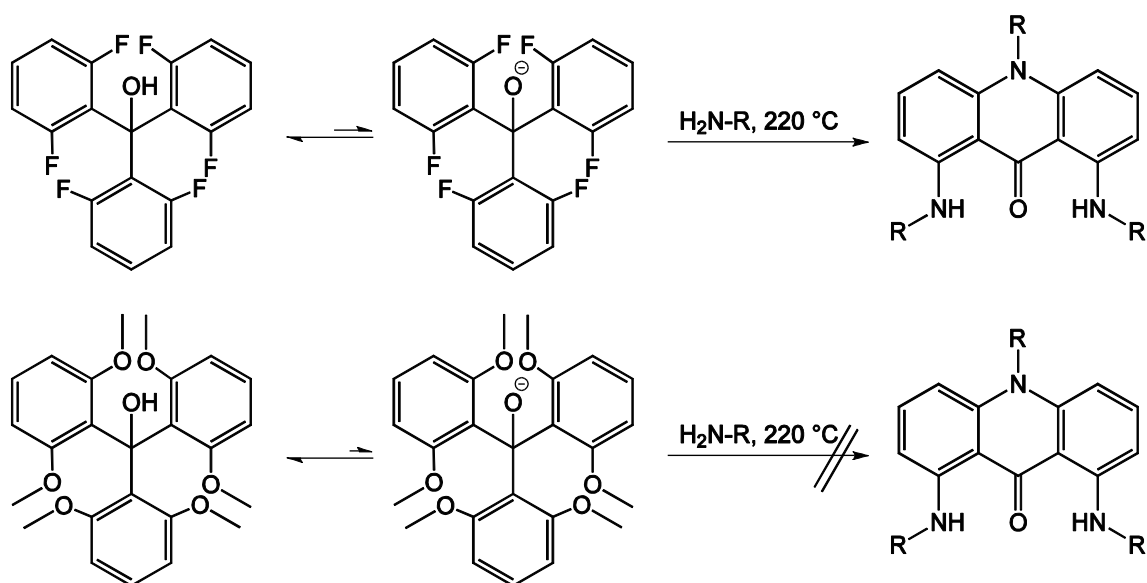


Abbildung 19: Vergleich der beiden Carbinole hinsichtlich ihrer Reaktion zu den entsprechenden Acridonen.

Abbildung 19 zeigt die Gleichgewichtsreaktionen der beiden Alkohole zu ihren Alkoholaten. Wie bereits diskutiert, liegt das Gleichgewicht in beiden Fällen auf der Seite des Alkohols. Vergleicht man beide hinsichtlich der Acidität der Hydroxylgruppe miteinander, so wird das Fluor-System einen höheren Alkoholat-Anteil aufweisen und somit die Reaktion zum Acridon eher ermöglichen. Ein weiterer Grund dafür, dass die Aryl-Abspaltung ausschließlich bei der Fluor-Syntheseroute und nicht bei der Methoxy-Variante stattfindet, liegt in der elektronischen Struktur beider Moleküle. So werden 2-fach *ortho*-Fluor-substituierte Aryle aufgrund des elektronenärmeren Systems bevorzugt abgespalten im Vergleich zu 2-fach *ortho*-Methoxy-substituierten Arylen.^[67;69] Hier spielt natürlich auch die Stabilität des entstehenden Anions eine entscheidende Rolle.

Durch eine Acetylierung des Alkohols liegt kein Alkoholat mehr vor und die Nebenreaktion zum Acridon kann nicht mehr stattfinden. Zusätzlich wäre bei diesem Molekül auch die 12c-Position blockiert, sodass die *leuco*-Addukt-Bildung verhindert wird. Außerdem wird durch die Einführung einer Acetyl-Gruppe das Molekül hinsichtlich einer nucleophilen Aromatensubstitution aktiviert. Das acetylierte Carbinol ist natürlich weniger reaktiv als das Kation, aber durchaus reaktiver als das Carbinol oder gar das *leuco*-Addukt. Die Acetylierung wurde analog zu einer Vorschrift für sterisch anspruchsvolle, tertiäre Alkohole

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

durchgeführt.^[70] Es wurden Essigsäureanhydrid und 4-(Dimethylamino)pyridin für die Synthese verwendet. Die in Abbildung 20 dargestellte Reaktion führte mit einer Ausbeute von 76 % zu dem gewünschten Produkt.

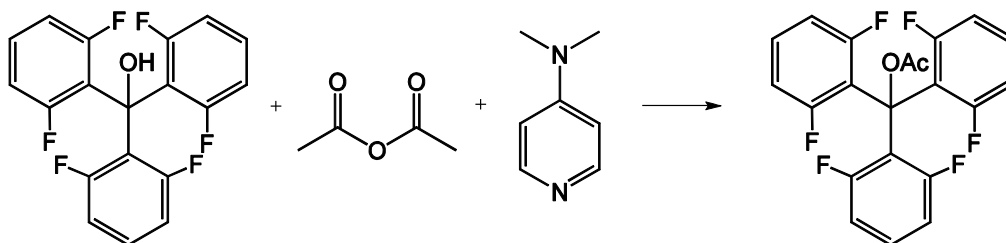


Abbildung 20: Acetylierung des fluorhaltigen Carbinols.

Diese acetylierte Plattform wurde den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt wie zuvor bei den anderen Plattformen beschrieben. Rühren bei Raumtemperatur ergab auch hier keine aza-verbrückte Plattform, lediglich das Edukt konnte beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 110 °C wurde ebenfalls keine verbrückte Plattform, sondern nur das Edukt, der Alkohol und zahlreiche Nebenprodukte erhalten. Bei 220 °C konnte in den MALDI-MS-Spektren nur das Acridon identifiziert werden. Das acetylierte Produkt wird vermutlich bei 110 °C wieder zum Alkohol und dem entsprechenden Amid gespalten. Somit liegt auch wieder ein kleiner Anteil als Alkoholat vor, welches zum Acridon weiter reagieren kann. Die Möglichkeit, dass sich eine zweite Aza-Verbrückung ausbildet, bevor sich die Acetylschutzgruppe abspaltet und somit die Acridon-Bildung verhindert werden kann, hat sich nicht bestätigt. Dieser Ansatz, den Alkohol zu schützen und gleichzeitig das Molekül zu aktivieren, führte somit nicht zum Erfolg.

Insgesamt war die Optimierung der bestehenden, gesamten Syntheseroute erfolgreich. Die Ausbeute der ersten Stufe konnte um das 6-fache und die Ausbeute der PhenylTATA-Plattform konnte im letzten Schritt um das 4-fache gesteigert werden. Das Ziel, mit dieser Syntheseroute TATA-Plattformen in guten Ausbeuten unter milderen Bedingungen zu synthetisieren, auch mit Aminen, die lediglich schwache Nucleophile darstellen, konnte jedoch nicht realisiert werden. Hierzu müsste eine Vorstufe synthetisiert werden, die nicht dermaßen reaktiv ist, sodass das Kation-*leuco*-Addukt-Gleichgewicht weiter in Richtung des Kations verschoben ist. Eine Vorstufe, mit der das Gelingen könnte, wäre möglicherweise eine mit Trifluormethoxy-Funktionalisierungen.

3.3 Synthese von TOTA-Plattformen

Wie bereits erwähnt, wurde die erste TOTA-Synthese 1964 veröffentlicht.^[47] Hierbei wurde das Carbinol mit Pyridiniumhydrochlorid umgesetzt und nach basischer Aufarbeitung das oxa-verbrückte Derivat gebildet. Dieses wurde aus einem Gemisch aus Benzol und Ethanol umkristallisiert und der entsprechende Ethyl-TOTA-Ether isoliert. Bei weiterer Umsetzung mit Salzsäure wurde das TOTA-Kation mit Chlorid als Gegenion erhalten. In einem Reaktionsschema wurde auch ein direkter Weg aufgezeigt, allerdings sind dafür keine Synthesevorschriften veröffentlicht worden.^[47] Anschließend wurden zahlreiche Untersuchungen an den TOTA-Derivaten durchgeführt und auf die Synthese von 1964 verwiesen.^[71–81] Erste optimierte Vorschriften für die TOTA-Synthese erschienen 1997 und 1999, wobei in zwei Stufen aus dem Carbinol das oxa-verbrückte Carbinol und daraus unter Zugabe von Hexafluorphosphorsäure bzw. Tetrafluorborsäure die TOTA-Plattform synthetisiert wurde.^[49;82] 2015 erschien eine weitere optimierte Vorschrift zur Synthese des TOTA-Kations. Hier wurde nicht das Carbinol, sondern das Kation mit Pyridiniumchlorid umgesetzt und nach basischer Aufarbeitung das oxa-verbrückte Carbinol erhalten. Nach Umsetzung mit Tetrafluorborsäure wurde das TOTA-Kation isoliert.^[83]

Das TOTA-Molekül diente in dieser Arbeit als Plattform zur Funktionalisierung von Oberflächen, insbesondere für die Präparation per Sublimation (siehe Kapitel 8.2.2). Wie in Abbildung 21 gezeigt, wurde die Synthese der TOTA-Plattform, angelehnt an die bisherigen Veröffentlichungen, ausgehend von Carbinol und Kation durchgeführt und die Aufarbeitung/Aufreinigung variiert.

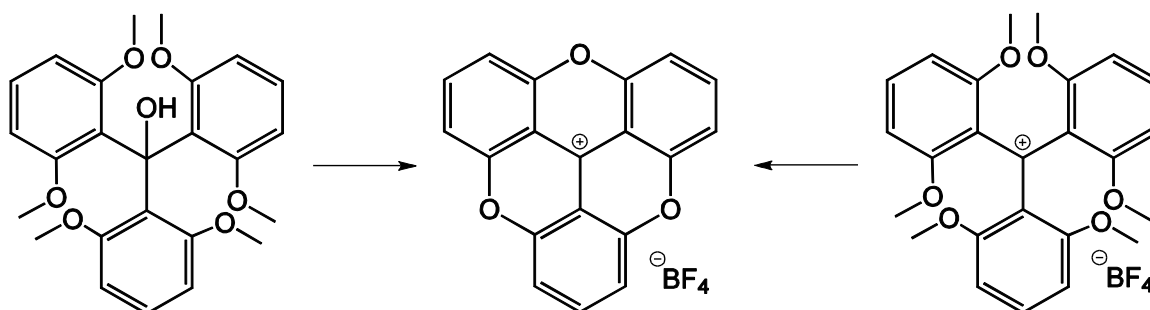


Abbildung 21: Synthese der TOTA-Plattform ausgehend vom Carbinol und vom Kation.

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

Es stellte sich heraus, dass die Kombination aus Ausbeute und Reinheit der TOTA-Plattform bei folgenden Synthese- und Aufreinigungsbedingungen optimal ist: Ausgehend vom Carbinol und Pyridiniumhydrochlorid wird die TOTA-Plattform in einer Schmelze bei 200 °C gebildet. Die heiße Schmelze wird auf viel Wasser gegeben und der unlösliche Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Die gelbe Lösung kann nun mit Tetrafluorborsäure angesäuert werden, um die TOTA-Plattform zu fällen. Ist der Feststoff orange bis hin zu einem bräunlichen Farbton handelt es sich um das Dihydrat.^[47] Nach Trocknung handelt es sich um einen gelben Feststoff - die reine TOTA-Plattform. Somit konnte ein direkter, einfacher und schneller Weg gefunden werden, die TOTA-Plattform mit einer Ausbeute von 41 % zu synthetisieren.

3.3.1 Synthese von DEATOTA-Plattformen

Es wurden bereits diverse TOTA-Plattform-Derivate mit unterschiedlichsten Substituenten für zahlreiche Anwendungen synthetisiert.^[48;49;51;73;82-96] Die erste Synthese einer 2,6,10-substituierten TOTA-Plattform wurde 1980 veröffentlicht und 1997 optimiert und enthält *tert*-Butyl-Seitenketten.^[49;97] Die erste TOTA-Plattform mit Diethylamino-Seitenketten wurde 1998 veröffentlicht und ist in Abbildung 22 gezeigt.^[86] Ausgehend von 1,3,5-Trimethoxybenzol wird analog zur herkömmlichen TATA-Synthese mit *n*-Butyllithium in *ortho*-Position lithiiert und anschließend mit Diphenylcarbonat das entsprechende Carbinol gebildet. Mit Tetrafluorborsäure wird das Carbinol zum Kation oxidiert. Anschließend werden in einer neuntägigen Reaktion bei Raumtemperatur mit Diethylamin selektiv die Methoxygruppen in 2,6,10-Position gegen Diethylaminogruppen substituiert. Der Ringschluss zur entsprechenden TOTA-Plattform erfolgt mit Lithiumiodid in siedendem NMP.^[86] Pyridiniumhydrochlorid, wie es auch bei der unsubstituierten TOTA-Synthese verwendet wird, ist hier ungeeignet, da es auch die Dealkylierung der Aminogruppen begünstigt^[98] und somit die Ausbeute an reiner DEATOTA-Plattform verringert. Lithiumiodid hingegen fungiert als Reagenz zur selektiven Spaltung von Methyl-Aryl-Ethern^[99] und liefert hier gute Ausbeuten als Ringschluss-Reagenz.^[86]

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

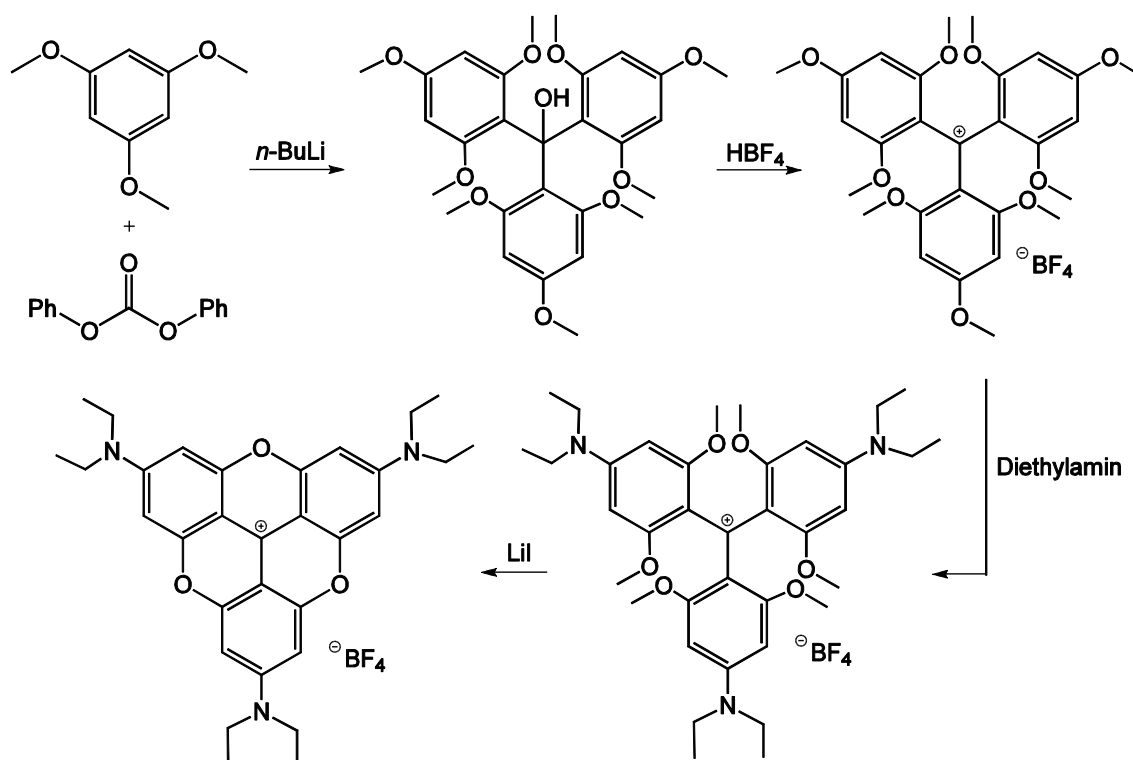


Abbildung 22: Syntheschema ausgehend von 1,3,5-Trimethoxybenzol zur Synthese einer DEATOTA-Plattform.^[86]

Die Synthese der DEATOTA-Plattform wurde bereits im Rahmen einer Dissertation reproduziert und weiterentwickelt. Analog zur unsubstituierten Plattform-Vorstufe wurden n -Butyllithium anstatt Phenyllithium und Diphenylcarbonat anstatt Diethylcarbonat verwendet und das Carbinol isoliert, bevor es zum Kation oxidiert wurde.^[38] Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Synthesewege vereint. Es wurde ebenfalls n -Butyllithium und Diphenylcarbonat verwendet, aber in der Aufarbeitung direkt das Kation generiert, ohne Isolierung des Carbinols. Die Ausbeute konnte so nicht gesteigert, aber der zeitliche Aufwand erheblich minimiert werden. Die selektive Substitution der sich in 2,6,10-Position befindenden Methoxygruppen wurde nur dahingehend verändert, dass bei der Aufarbeitung keine Kaliumhexafluorophosphat-Lösung verwendet wurde, sondern Wasser, um weiterhin Tetrafluorborat als Gegenion zu verwenden.^[38] Dieser Ansatz konnte reproduziert werden. Bei der letzten Synthesestufe, dem Ringschluss, wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie bei den bestehenden Literaturstellen verwendet.^[38;86] Bei der Aufarbeitung wurde zusätzlich mit Tetrafluorborsäure angesäuert, wodurch die DEATOTA-Plattform ausfiel und nach Umkristallisation mit einer Ausbeutesteigerung von 41 %^[86] auf 66 % isoliert werden konnte.

3.4 Synthese schwefelhaltiger Plattformen

Es wurden bereits schwefelhaltige Plattformen synthetisiert und untersucht.^[100–103] In Abbildung 23 sind die wesentlichen Plattform-Derivate dargestellt. Es handelt sich dabei um 1-fach oder 2-fach thia-verbrückte Moleküle, die ausgehend von Thioxanthonen synthetisiert werden.

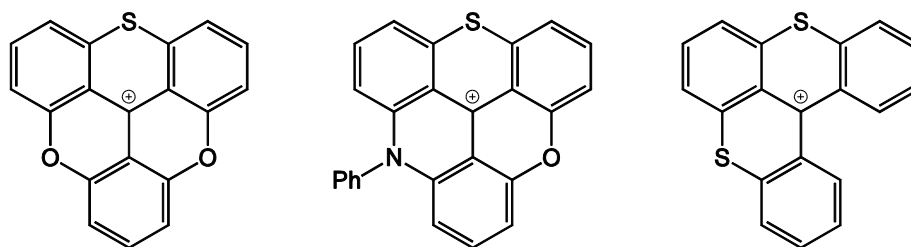


Abbildung 23: Literaturbekannte schwefelhaltige Plattformderivate.^[101;102]

Plattformen, die Schwefel enthalten, sind besonders interessant für die Untersuchungen an Goldoberflächen. Bedingt durch die hohe Affinität von Schwefel zu Gold und die resultierende starke Bindung zwischen beiden,^[104–106] könnten Moleküle noch stärker adsorbieren und die Wechselwirkung maximieren. Das ist besonders für STM, Leitwert- und *break-junction*-Messungen von Interesse. An den literaturbekannten schwefelhaltigen Plattform-Derivaten wurden solche Messungen noch nicht durchgeführt und somit sollte die Thiadioxa-triangulen-Plattform (TDOTA) als Bestandteil dieser Arbeit synthetisiert und in Kooperation vermessen werden.

In Abbildung 24 ist das vollständige Syntheschema gezeigt, nach dem die TDOTA-Plattform bisher synthetisiert wurde.^[102;103] Ausgehend von 2-Methoxybenzoesäure wurde in einer 7-stufigen Syntheseroute das Zielmolekül hergestellt. Zuerst wurde das Säurechlorid mit Thionylchlorid (SOCl_2) aus Benzoesäure generiert und nach Destillation des Thionylchlorids unter Zugabe von Diethylamin in nahezu quantitativen Ausbeuten das Amid synthetisiert. Dieses wurde mithilfe von *sec*-Butyllithium (*sec*-BuLi) bei -78°C deprotoniert und durch Zugabe von reinem Schwefel auftauend zu dem Thiol funktionalisiert. Anschließend wurde das Thiol mit einer frisch hergestellten Lithium-*N*-isopropylcyclohexylamin-Lösung (LCI)^[107] am Schwefelatom lithiiert. Durch Zugabe von 2-Bromanisol in die LCI-Lösung wurde durch Eliminierung das entsprechende Arin gebildet. Die lithiierte Spezies und das Arin reagieren dann zum Thioxanthen.^[103]

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

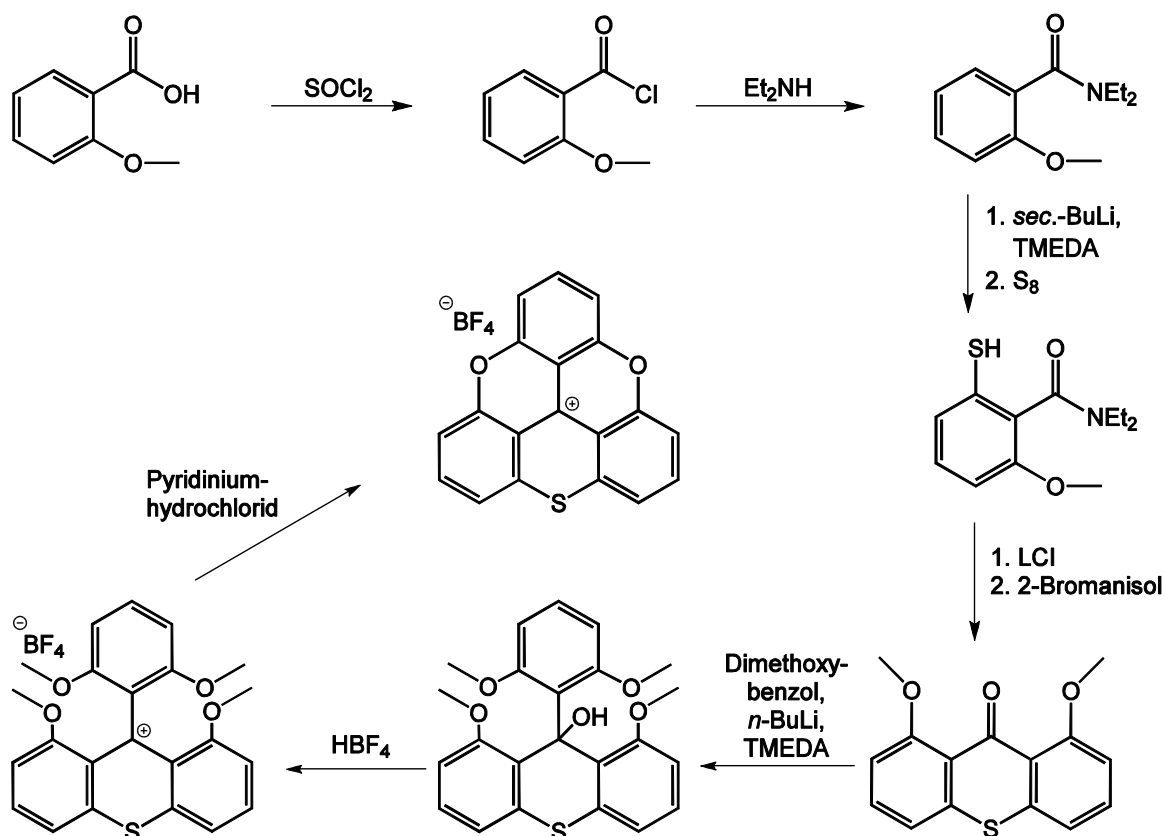


Abbildung 24: Syntheseübersicht zur schwefelhaltigen Plattform.^[102;103]

Reagiert des Weiteren ein *ortho*-lithiiertes Dimethoxybenzol mit dem Thioxanthen, bildet sich analog zu der üblichen Plattform-Synthese ein Carbinol, welches durch Umsetzung mit Tetrafluorborsäure in Ethanol zum Carbokation dehydratisiert. Mit Pyridiniumhydrochlorid kann das Kation nun analog zur TOTA-Synthese zur TDOTA-Plattform oxa-verbrückt werden.^[102]

In dieser Arbeit wurde die Herstellung des Amids nicht über das Säurechlorid durchgeführt, sondern es wurde direkt mit Propylphosphonsäureanhydrid (T3P) und Diisopropylethylamin (DIPEA) in Diethylamin in einer Ausbeute von 62 % synthetisiert (Abbildung 25). Die Ausbeute für diese Syntheseroute ist geringer als die in der Literatur angegebene über das Säurechlorid, allerdings ist hier die Umsetzung und Aufreinigung weniger aufwendig. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach auf Wasser gegeben, extrahiert, die organische Phase gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es ist keine weitere Aufreinigung notwendig.

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

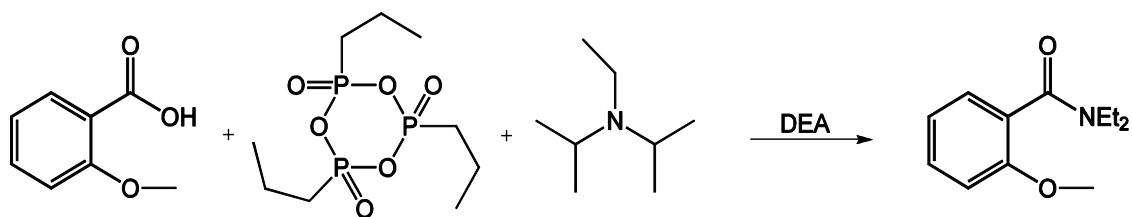


Abbildung 25: Synthese des Amids ausgehend von 2-Methoxybenzoesäure mit T3P und DIPEA in Diethylamin (DEA).^[108]

Alle weiteren Synthesen zur TDOTA-Plattform wurden wie in der Literatur beschrieben und in Abbildung 24 gezeigt durchgeführt. Dabei konnte die Ausbeute im letzten Schritt von 73 %^[102] auf 87 % erhöht werden. Die verschiedenen physikalischen Messungen und Ergebnisse, die mit der TDOTA-Plattform auf Goldoberflächen vorgenommen wurden, sind in Kapitel 8.2.2.2 beschrieben.

Um die Leitwerte der Moleküle auf der Oberfläche noch weiter zu erhöhen, wäre eine 3-fach thia-verbrückte Plattform von Interesse. Eine solche Plattform ist bisher nicht in der Literatur bekannt, allerdings wurden Ansätze beschrieben, bei denen Schwefelwasserstoff, Natriumhydrosulfid oder Thiolate eingesetzt wurden, um eine 3-fach thia-verbrückte Plattform zu synthetisieren. Diese Versuche führten jedoch zu zahlreichen Nebenprodukten und waren nicht erfolgreich.^[102] Außerdem zeigen Untersuchungen an 1-fach und 2-fach thia-verbrückten Systemen, dass bedingt durch die höhere Bindungslänge der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung im Vergleich zu Kohlenstoff-Stickstoff- oder Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung die Schwefel-Derivate eine geringe Stabilität, Polarität und Elektrophilie aufweisen.^[100–102] Trotzdem wurden Versuche unternommen, die Trithiatriangulen-Plattform (TTTA) zu synthetisieren (Abbildung 26). Es wurden Temperaturen von über 200 °C in Autoklaven und Mikrowellenreaktionen eingestellt. Jedoch konnte bei keinem Versuch die TTTA-Plattform oder eines der vielen Nebenprodukte isoliert werden.

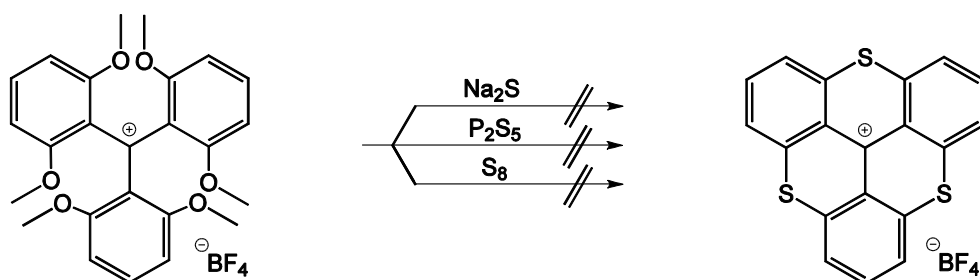


Abbildung 26: Versuche zur Synthese einer Trithiatriangulen-Plattform (TTTA).

3.5 Synthese einer Superplattform

Eine sogenannte Superplattform ist ein Molekül, welches aus mehreren Plattformen besteht, die über mindestens eine Seitenkette miteinander verknüpft sind. Je nach Verknüpfungsart wäre auch eine Superplattform bestehend aus unterschiedlichen Plattformen möglich. Solche Verbindungen könnten sehr interessant bezüglich ihrer Adsorptionseigenschaften auf Oberflächen sein. Es besteht eine gewisse Vorordnung durch die kovalente Bindung mehrerer Plattform-Moleküle, die sich positiv auf die Qualität der SAMs auswirken könnte.

Es wurden bereits einige Versuche unternommen, solche Superplattformen zu synthetisieren, jedoch blieben diese erfolglos.^[109] In Abbildung 27 ist ein Beispiel gezeigt, bei dem ausgehend von einer 2-fach aza-verbrückten Plattform der dritte Ringschluss mit einer verknüpfenden Einheit, einem Tris(2-aminoethyl)amin (TAEA) stattfinden sollte. Allerdings kann bei dieser Strategie das Amin nicht im Überschuss vorliegen und somit findet bei hohen Temperaturen bevorzugt eine Oxa-Verbrückung statt. Das Ziel, die Superplattform zumindest als Nebenprodukt isolieren zu können, blieb erfolglos.

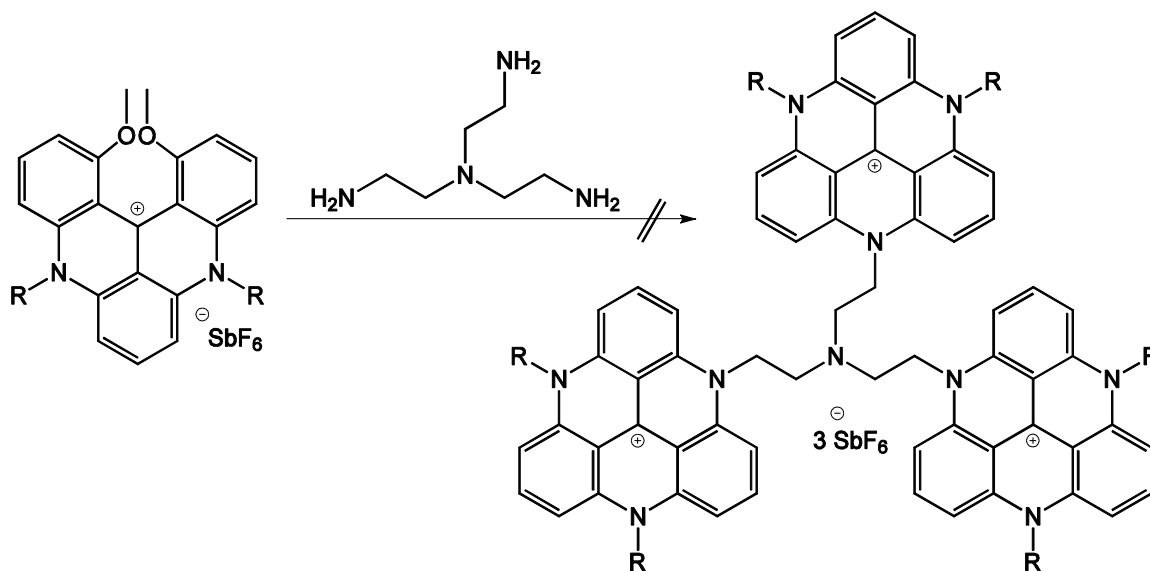


Abbildung 27: Versuch zur Synthese einer sogenannten Superplattform ausgehend von einer 2-fach verbrückten Plattform ($\text{R} = \text{Octyl}$) und Tris-(2-aminoethyl)amin (TAEA) bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ in NMP.^[109]

Weitere Ansätze, mehrere Plattformen miteinander zu verknüpfen, gingen von 3-fach aza-verbrückten, asymmetrischen Plattform-Molekülen aus. Diese sollten dann nach der erfolgreichen TATA-Synthese miteinander zu einer Superplattform

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

verknüpft werden. Hierzu wurden Plattformen mit Seitenketten mit Allyl-, Hydroxyl-, Amino-, Tosyl- und Halogen-Funktionalisierungen synthetisiert. Allerdings ließen sich diese asymmetrischen TATA-Plattformen nicht vollständig isolieren. Auch der Versuch, die noch verunreinigten Plattformen weiter zu einer Superplattform umzusetzen, war nicht erfolgreich.^[109]

Ein weiterer Ansatz zur Realisierung der Synthese einer Superplattform ist in Abbildung 28 dargestellt. Die erste Aza-Verbrückung bildet sich bereits bei Raumtemperatur aus, ohne dass es zu Konkurrenzreaktionen wie den Oxa-Verbrückungen kommen kann. Bei einer Reaktionszeit von 16 Stunden konnte das Produkt als Hexafluorophosphat gefällt, aus Methanol umkristallisiert und in einer Ausbeute von 89 % isoliert werden.

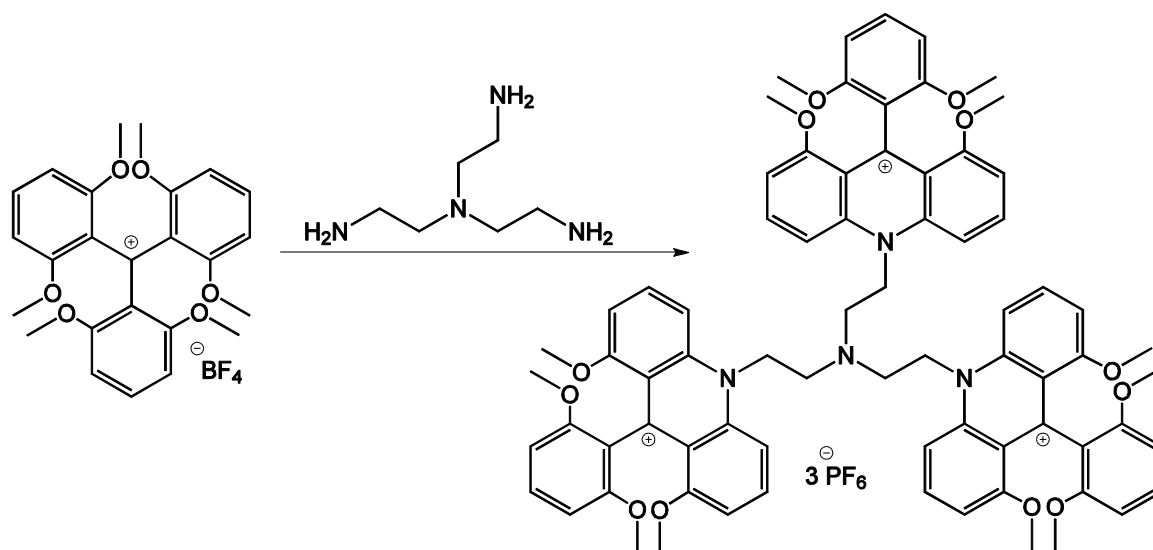


Abbildung 28: Erfolgreiche Synthese einer Superplattform-Vorstufe mit TAEA als Verknüpfungseinheit.

Diese Vorstufe sollte nun mit Octylamin zur entsprechenden TATA-Plattform umgesetzt werden. Octylamin wurde in 30fachem Überschuss eingesetzt, um die oxa-verbrückten Nebenprodukte möglichst gering zu halten. Außerdem wurde die Synthese unter Umgebungsatmosphäre durchgeführt, um die entsprechenden Hydride als Nebenprodukte auszuschließen. Zahlreiche Ansätze im Kolben, in der Mikrowelle und im Autoklaven wurden durchgeführt. Jede dieser Reaktionen wurde diversen Aufarbeitungs-/Aufreinigungsversuchen unterzogen, jedoch konnte keine Superplattform oder andere Nebenprodukte isoliert werden. MALDI-MS oder

3 Synthese verschiedener Plattform-Kationen

NMR-Spektren deuten auf eine sehr große Anzahl an Substanzen hin, was die Isolation unmöglich macht.

Eine weitere Möglichkeit, um aus der in gezeigten Vorstufe eine Superplattform zu generieren, wäre die Behandlung mit Pyridiniumhydrochlorid oder Lithiumiodid, analog zur TOTA-/ADOTA-Synthese,^[47;48;51;110] um die entsprechende ADOTA-Superplattform zu erhalten.

Der Ansatz mit Pyridiniumhydrochlorid birgt die Gefahr, dass ein Bindungsbruch zwischen Plattform und Verknüpfungseinheit stattfindet. Zumindest findet man in der Literatur einen Fall, bei dem eine Benzylseitenkette bei Erhitzen mit Pyridiniumhydrochlorid abgespalten wird.^[51] Plattformen mit anderen Seitenketten hingegen haben die Reaktionsbedingungen intakt überstanden.^[71;110] Der Versuch, die Superplattform-Vorstufe mit Pyridiniumhydrochlorid zur Superplattform umzusetzen, verlief jedoch nicht erfolgreich. Wie in Abbildung 29 gezeigt, konnte als Produkt nicht die Superplattform, sondern das neutrale Acridin-Derivat isoliert werden. Somit fungiert hier das Pyridiniumhydrochlorid nicht nur für den Ringschluss als Dealkylierungsreagenz, sondern auch bei den Aminen.

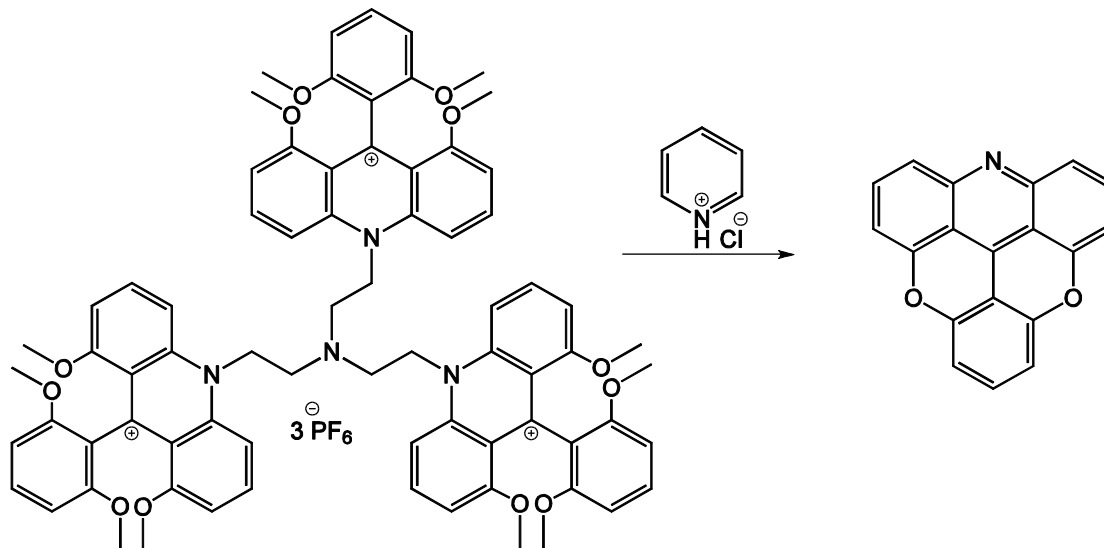


Abbildung 29: Umsetzung der Superplattform-Vorstufe mit Pyridiniumhydrochlorid zum neutralen Acridin-Derivat. Die Superplattform konnte nicht synthetisiert werden.

Bei den Versuchen, die Superplattform-Vorstufe analog zur DEATOTA-Synthese (siehe Kapitel 3.3.1) mit Lithiumiodid zu einer ADOTA-Superplattform umzusetzen, konnte kein Produkt isoliert werden. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass auch hier eine Bindungsspaltung zur verknüpfenden Einheit stattgefunden hat.

4 Synthese von Azobenzolen

Die erste Azobenzol-Synthese wurde 1834 veröffentlicht und erfolgte durch Reduktion des sogenannten Nitrobenzids.^[111] Die erste Veröffentlichung über die Isolierung des *cis*-Isomers erfolgte 1937.^[20] Seither wurden zahlreiche Azobenzole synthetisiert und diese fanden ein immenses Anwendungsspektrum.^[19;21;112–117]

Azobenzole können über verschiedene Synthesewege hergestellt werden. Für die spätere Anbindung von Azobenzolen an die TATA-Plattform ist eine trimethylsilyl-ethinyl-Funktionalisierung notwendig. Diese Einheit dient als sogenannter Spacer zur starren Anbindung der Azobenzole senkrecht der Plattform. In Abbildung 30 sind zwei Möglichkeiten gezeigt, trimethylsilylethinyl-substituierte Azobenzole darzustellen. Die Azokupplung erfolgt hier aus einer Nitrosokomponente und einem Amin. Außerdem findet eine Sonogashira-Kupplung statt, um eine Trimethylsilylethinyl-Einheit in das Molekül einzubringen. Die Reihenfolge dieser beiden Reaktionsschritte kann beliebig gewählt werden. Sollen jedoch mehrere Azobenzole mit verschiedenen Kopfgruppen synthetisiert werden, bietet es sich wegen des geringeren Syntheseaufwands an, zuerst die Sonogashira-Kupplung durchzuführen. Die für die Azokupplung benötigte Nitrosoverbindung kann aus dem entsprechenden Amin durch Oxidation mit Oxon in einem Dichlormethan-Wasser-Gemisch gewonnen werden.^[118] Eine weitere Möglichkeit ist die Reduktion der Nitroverbindung zum Hydroxylamin mit Zink und Ammoniumchlorid in Aceton, gefolgt von einer Oxidation mittels Eisen(III)chlorid-Lösung.^[119]

4 Synthese von Azobenzolen

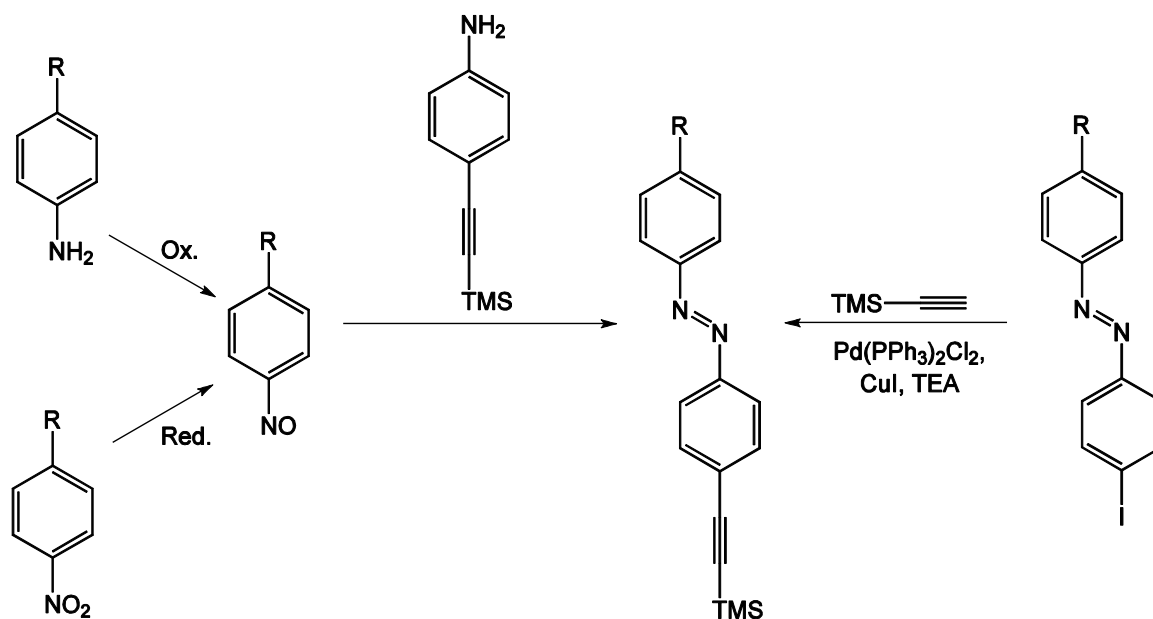


Abbildung 30: Mögliche Syntheserouten zur Darstellung eines Azobenzols mit einer trimethylsilyl-ethinyl-Einheit. *Rechts*: Erst die Azokupplung mit anschließender Sonogashira-Kupplung; *Links*: Erst die Sonogashira-Kupplung und anschließend die Azokupplung von Nitrosobenzol und dem entsprechenden Amin.^[39] Das Nitrosobenzol kann durch Oxidation mit Oxon aus dem Amin, oder durch Reduktion mit Zink aus der Nitroverbindung hergestellt werden.^[118;119]

In Abbildung 31 sind die in dieser Arbeit verwendeten Azobenzol-Derivate gezeigt. Mit Ausnahme des Derivates mit Methoxy-Funktionalisierung wurden die Azobenzole nach bekannten Vorschriften synthetisiert und für die weitere Synthese in Lösung (siehe Kapitel 5) und auf der Oberfläche (siehe Kapitel 10) verwendet.

4 Synthese von Azobenzolen

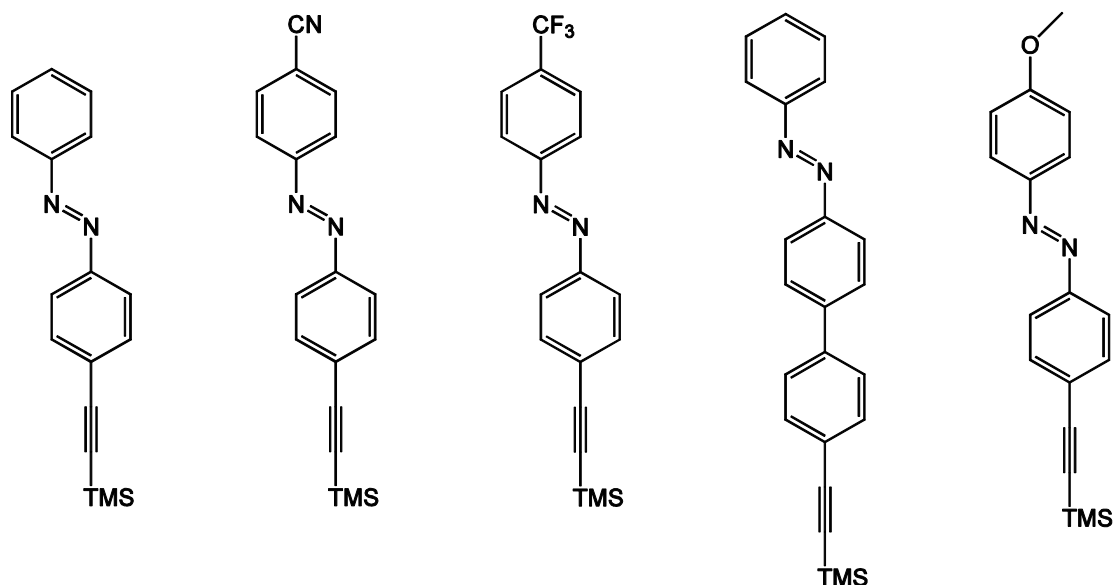


Abbildung 31: Übersicht der für weitere Synthesen verwendeten Azobenzole. Die ersten vier wurden im Rahmen dieser Arbeit nach bekannten Vorschriften synthetisiert.

Für die Synthese der ersten drei Azobenzolderivate wurde 4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]anilin benötigt. Dieses wurde, wie in Abbildung 32 gezeigt, über eine Sonogashira-Kupplung aus 4-Iodanilin und Trimethylsilylacetylen hergestellt.^[38;120] Für die Azokupplung wurden in *para*-Position substituierte Anilin-Derivate eingesetzt, die *in situ* mittels Oxon zur Nitrosokomponente oxidiert wurden.^[38;118] Bei dem Azo-Derivat ohne Kopfgruppe wurde kommerziell erworbenes Nitrosobenzol eingesetzt. Wie in Abbildung 32 dargestellt, wurden die Nitrosokomponenten mit dem zuvor synthetisierten Anilin-Derivat in einer Azokupplung umgesetzt. Die einzelnen Reaktionsmischungen wurden einige Stunden bei Raumtemperatur in Eisessig gerührt und der dabei entstandene Feststoff konnte abfiltriert und gegebenenfalls umkristallisiert werden.^[39] Die erzielten Ausbeuten gleichen denen der Literaturvorschriften, mit Ausnahme des trifluormethylsubstituierten Azobenzol-Derivats. Hier konnte die Ausbeute durch Erhöhung der Reaktionszeit von 32 %^[39] auf 74 % gesteigert werden.

4 Synthese von Azobenzolen

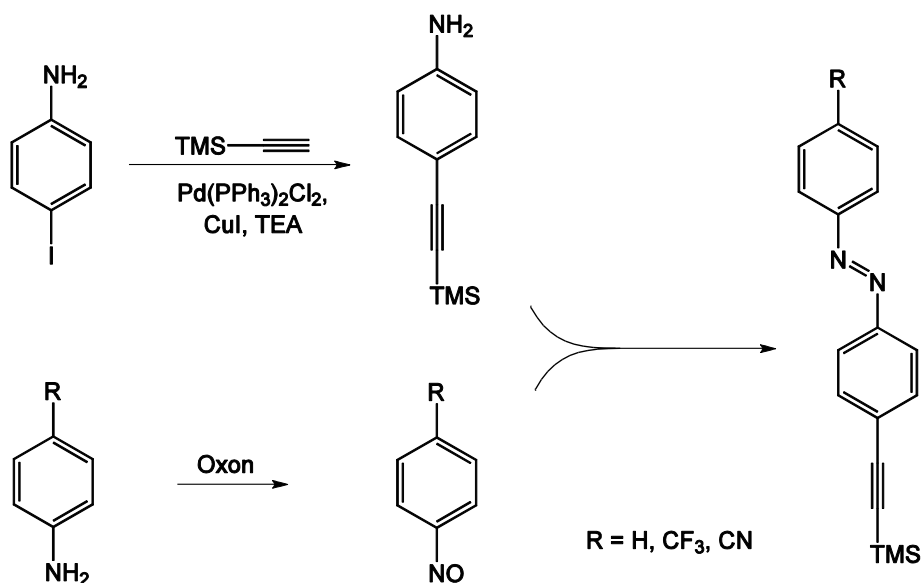


Abbildung 32: Allgemeines Schema der hier synthetisierten Azobenzole ausgehend von 4-Iod-Anilin und einem weiteren substituierten Anilin.^[38]

Das Biphenylazo-Derivat wurde ausgehend von 4-Amino-4'-iod-biphenyl in drei Stufen synthetisiert. Wie in Abbildung 33 dargestellt, wurde zuerst die Nitrokomponente mittels Zinn(II)chlorid zur Aminokomponente reduziert.^[38;121] Anschließend wurde durch eine Sonogashira-Kupplung die TMS-geschützte Dreifachbindung in das Molekül eingebracht.^[38;122] Mit dieser Verbindung und Nitrosobenzol konnte die Umsetzung zum Azobenzolderivat erfolgen.^[38] Die Ausbeuten der drei Synthesen konnten reproduziert werden.

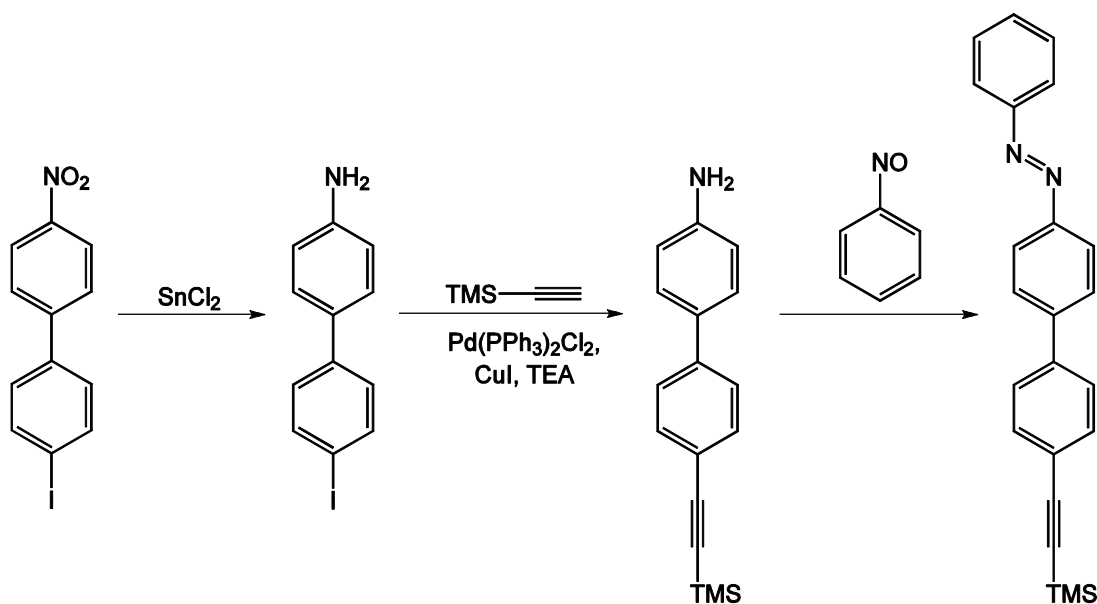


Abbildung 33: Synthese des Biphenylazo-Moleküls ausgehend von 4-Iod-4-nitrobiphenyl mittels Reduktion, Sonogashira-Kupplung und anschließender Azokupplung.^[38;121;122]

5 12c-Funktionalisierung verschiedener Plattformen

Plattformen, die am zentralen Kohlenstoffatom – der 12c-Position – keine positive Ladung tragen, sondern substituiert sind, sind in der Literatur vermehrt zu finden. TOTA-Plattformen wurden zumeist mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten synthetisiert, die keine weitere Funktion ins Molekül einbringen.^[49;78;79;81;86] TATA-Plattformen hingegen wurden überwiegend mit sterisch anspruchsvollen Substituenten mit weiterer Funktion versehen.^[39;45;46;123–126]

5.1 12c-Funktionalisierung der TATA-Plattform

Für diverse Messungen der TATA-Plattformen auf Oberflächen sollte ein Molekül synthetisiert werden, welches als Modellsubstanz für 12c-funktionalisierte TATA-Plattformen dienen kann. Es sollte keine Ladung tragen, aber zugleich auch keine weiteren Signale durch die Funktionalisierung hervorrufen. Mithilfe dieser Substanz sollte dann unterschieden werden können, welche Signale der neutralen Plattform und welche dem Aufbau zugeordnet werden können. Hydrid- oder Hydroxy-TATA-Plattformen können aufgrund ihrer geringen Stabilität (Plattform-Kation: $pK_{R^+} < 23$)^[48] nicht als Modellsubstanz verwendet werden. Eine TATA-Plattform mit einer Methyl-Gruppe in 12c-Position war in der Literatur nicht beschrieben und sollte synthetisiert und als Modellsubstanz ausprobiert werden. Die TATA-Plattform wurde dazu unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung in THF suspendiert und mit Methyllithium und TMEDA versetzt (Abbildung 34). Die rote Suspension wurde nach Entfernen der Kühlung solange gerührt, bis es sich um eine farblose, leicht trübe Lösung handelte (ca. drei Stunden). Nach wässriger Aufarbeitung und Filtration über Florisil konnte die Methyl-TATA-Plattform in einer Ausbeute von 82% erhalten werden.^[127] Für die Filtration wurde ein Diethylether-Dichlormethan-Gemisch in einem Verhältnis von 10:1 eingesetzt. Reiner Diethylether kann aufgrund der Löslichkeit nicht verwendet werden. Das verwendete Dichlormethan wurde zuvor über basischem Medium filtriert, sodass es keine Salzsäure mehr enthalten sollte. Andere oder zu viel stationäre Phase für die Reinigung mittels Säulenchromatographie führen zu sofortigem Zerfall des Moleküls. Längere UV-Einwirkungen führen ebenfalls zu einer Rotfärbung, also

der Abspaltung der Methylgruppe. Die Stabilität der Methyl-TATA-Plattform ist jedoch ausreichend für diverse Messungen und der Zerfall lässt sich optisch einfach erkennen. Somit war eine Modells substanz gefunden, die vor allem für XPS- und NEXAFS-Messungen bzw. – Auswertungen (Kapitel 9) benötigt wurde.

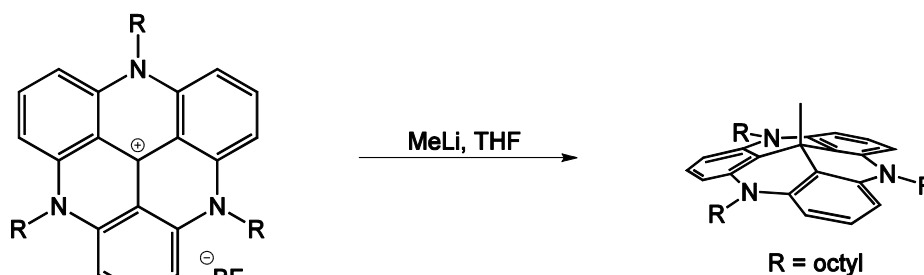


Abbildung 34: Synthese von Methyl-TATA unter Stickstoffatmosphäre mit Methyllithium in THF.

Funktionalisierungen von TATA-Molekülen mit Azobenzolen wurden mit kleinen Änderungen nach den bekannten Vorschriften durchgeführt.^[38;39] Die dafür nötigen Azobenzole wurden, wie in Kapitel 4 beschrieben, hergestellt oder stammten aus den Altbeständen des Arbeitskreises. Für die Reaktion zur Azo-TATA-Plattform wurde das Azobenzol unter Stickstoffatmosphäre in absolutem THF gelöst, mit frisch gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und eine Viertelstunde mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde das TATA-Kation hinzugegeben und einige Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde wässrig aufgearbeitet, mit Diethylether extrahiert und der verbliebene Feststoff über Florisil filtriert und umkristallisiert. Die erzielten Ausbeuten liegen um die 50 % und ähneln somit stark den Literaturausbeuten.^[38;39]

5 12c-Funktionalisierung verschiedener Plattformen

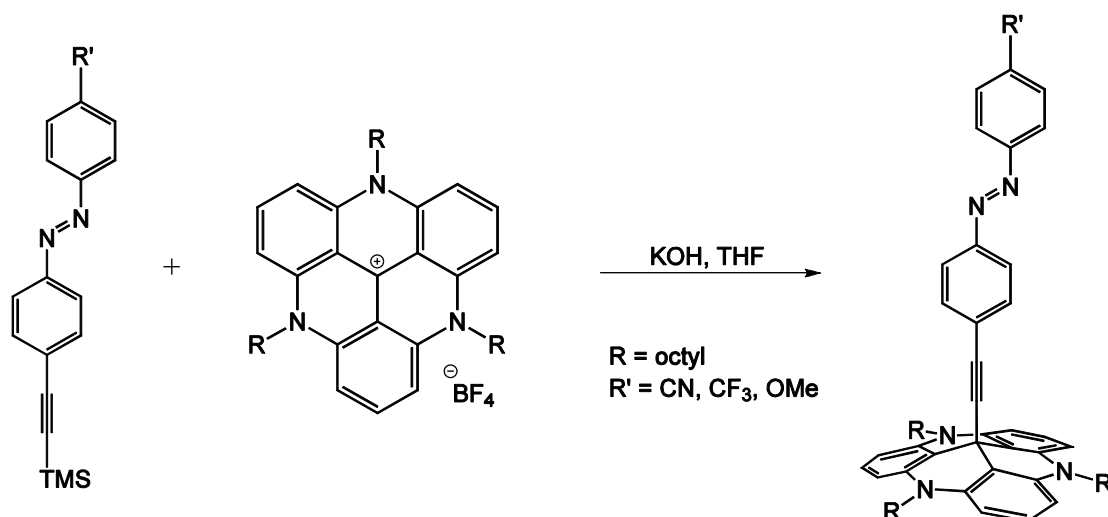


Abbildung 35: Synthese von Azo-TATA-Derivaten.^[38;39]

5.2 12c-Funktionalisierung der TOTA-Plattformen

12c-Funktionalisierte TOTA-Plattformen sollten für Untersuchungen auf Goldoberflächen synthetisiert werden. Insbesondere STM-Messungen an Luft nach Flüssigpräparationen (Kapitel 8.2.1) und unter UHV-Bedingungen nach Präparation per Sublimation/Resublimation oder ESI (Kapitel 8.2.2) waren von Interesse.

Das kleinst mögliche 12c-funktionalisierte TOTA-Molekül ist 12c-Hydro-4,8,12-trioxatriangulen (H-TOTA), welches 1963 das erste Mal in der Literatur beschrieben wurde.^[47] Die erste Synthese ausgehend von der kationischen TOTA-Plattform wurde 1997 veröffentlicht.^[49] Wie in Abbildung 36 gezeigt, wurde das TOTA-Kation in Dimethoxyethan suspendiert und mit Natriumborhydrid insgesamt drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Ethylacetat wurde die H-TOTA mit einer Ausbeute von 61 % erhalten.^[49]

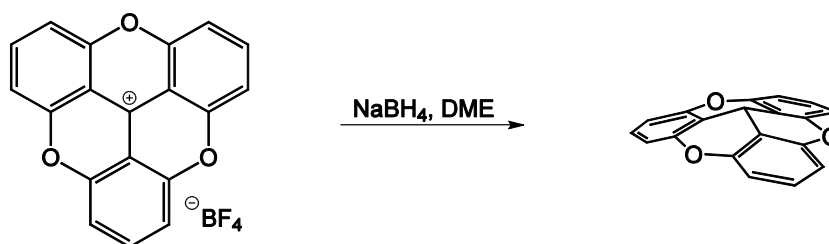


Abbildung 36: Synthese der H-TOTA-Plattform aus dem TOTA-Kation mit Natriumborhydrid.^[49]

Versuche, THF als Lösungsmittel einzusetzen, waren ebenfalls erfolgreich, lieferten allerdings wesentlich geringere Ausbeuten. Auch die Variation der Aufreinigung, über Florisil, Kieselgel oder Aluminiumoxid zu filtrieren anstatt umzukristallisieren, war mit einem enormen Ausbeuteverlust verbunden. Grund dafür ist die Rückreaktion, also die Abspaltung des Hydrids zum Kation, was deutlich an der Farbänderung von farblos zu gelb zu beobachten war. Die Synthese wurde wie in der Literatur beschrieben reproduziert, wobei die Ausbeute auf 72 % gesteigert werden konnte.

Eine TOTA-Plattform mit Hydroxy-Gruppe in 12c-Position, genannt HO-TOTA (12c-Hydroxy-4,8,12-trioxatriangulen) ist ebenfalls 1963 erstmalig veröffentlicht worden.^[47] Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wurde das TOTA-Kation über die HO-TOTA-Plattform hergestellt und kann aufgrund des pK_{R+} Werts von 9.05 einfach aus dem Kation synthetisiert werden.^[47] Hierzu wurde das TOTA-Kation in Wasser gelöst, mit Kaliumhydroxid (Abbildung 37) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, bis die Reaktionsmischung farblos wurde. Zur Reinigung des Rohproduktes wurde über Florisil filtriert und die HO-TOTA konnte in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 63 % isoliert werden.

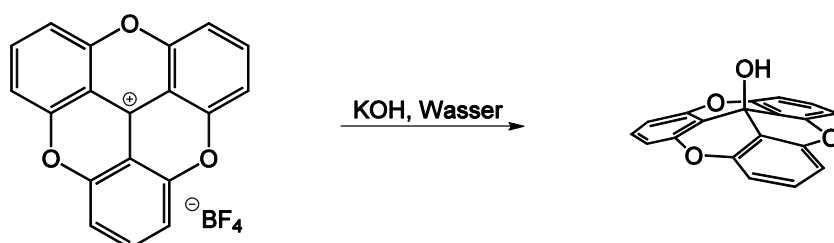


Abbildung 37: Synthese von HO-TOTA ausgehend vom TOTA-Kation und Kaliumhydroxid.

Auch die sogenannte Methyl-TOTA-Plattform (12c-Methyl-4,8,12-trioxatriangulen) ist bereits literaturbekannt, sie wurde 1992 erstmals veröffentlicht. Hier wurde unter Argonatmosphäre das TOTA-Kation in absolutem THF suspendiert, Methyllithium zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt aus Benzol umkristallisiert. Die angegebene Ausbeute von 73 % bezieht sich auf das Rohprodukt, für die isolierte Substanz ist keine Ausbeute angegeben.^[81] Die Synthese konnte reproduziert werden, allerdings wurde für die isolierte Verbindung eine Ausbeute von nur 15 % erhalten. Versuche, die Ausbeute durch Verwendung von Methyllithium im Überschuss und/oder Variation der

Aufreinigung zu erhöhen, scheiterten. Weder Umkristallisationen aus anderen Lösungsmitteln wie Ethylacetat oder Diethylether noch Filtration über Florisil führten zu höheren Ausbeuten. Bei der Filtration mit Diethylether färbte sich die stationäre Phase schlagartig gelb. Somit ist auch dieses Molekül, genau wie die H-TOTA-Plattform nicht beständig gegenüber Florisil.

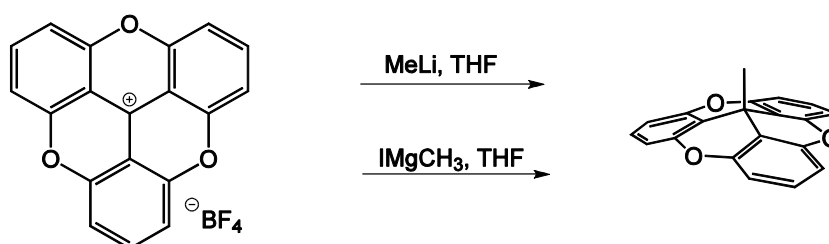


Abbildung 38: Synthese der Methyl-TOTA-Plattform ausgehend vom TOTA-Kation mittels Methyllithium^[81] oder eines Grignardreagenzes.

Aus der Literatur sind 12c-Funktionalisierungen bei TOTA-Molekülen auch mittels Grignardreagenzien bekannt. Auf diesem Wege wurden beispielsweise Allyl- und Vinyl-Gruppen ins Molekül eingebracht.^[79] Wie in Abbildung 38 gezeigt, war der Versuch, auch die Methyl-TOTA-Plattform mithilfe eines Grignardreagenzes zu synthetisieren, erfolgreich. Hierfür wurde das Grignardreagenz aus Methyljodid und Magnesiumspänen in Diethylether frisch hergestellt^[128] und anschließend in eine Suspension aus TOTA-Plattform in THF gegeben. Die gelbe Reaktionsmischung entfärbte sich nach kurzer Zeit und die Reaktion wurde analog zur Synthese mit Methyllithium aufgearbeitet. Die Ausbeute der Methyl-TOTA-Plattform konnte über die Verwendung von Grignardreagenzien auf 33 % gesteigert werden.

Eine Ethyl-TOTA-Plattform (Ethyl-TOTA) wurde wie in Abbildung 39 gezeigt ebenfalls mithilfe eines Grignardreagenzes synthetisiert. Hierfür wurde das Grignardreagenz aus Ethylbromid und Magnesiumspänen in Diethylether erzeugt und mit einer Suspension aus TOTA-Molekülen in THF versetzt. Auch hier entfärbte sich die Reaktionsmischung nach kurzer Zeit vollständig und das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 88 % isoliert werden.

5 12c-Funktionalisierung verschiedener Plattformen

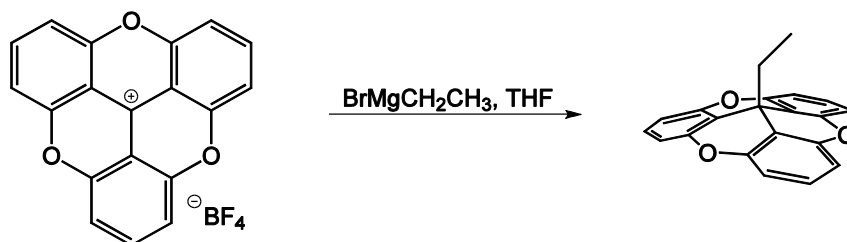


Abbildung 39: Synthese von Ethyl-TOTA mittels Grignardreagenz.

Durch die vollständige Entfärbung beider Reaktionsmischungen kann von einer quantitativen Umsetzung ausgegangen werden. Die davon abweichenden Ausbeuten sind dadurch zu begründen, dass ein Teil der Moleküle wieder zerfällt, was sich durch eine leichte Gelbfärbung bemerkbar macht. Die Ausbeute bei der Synthese der Ethyl-TOTA-Plattform (88 %) ist deutlich höher als bei der Methyl-TOTA-Plattform (33 %). Die Begründung dafür liegt im Wesentlichen darin, dass die Ethyl-TOTA-Plattform bereits nach der Aufarbeitung rein erhalten werden konnte und keine weitere Aufreinigung notwendig war. Durch die relativ niedrige Beständigkeit der Moleküle in Lösung ist eine Aufreinigung, z.B. durch Umkristallisation, mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden.

Ein weiteres Zielmolekül stellt die Propinyl-TOTA-Plattform dar. Der Versuch, diese ausgehend von TOTA und TMS-geschütztem Propin zu synthetisieren, gelang wie in Abbildung 40 gezeigt nicht. Azo-TATA-Moleküle wurden wie in Kapitel 5.1 beschrieben mit Kaliumhydroxid im 6-fachen Überschuss synthetisiert. Dieser Ansatz war für die Synthese von Propinyl-TOTA ungeeignet, da sich bei dieser Hydroxidionen-Konzentration bereits HO-TOTA bildet ($pK_{R+} = 9.05$)^[47] und somit die 12c-Position blockiert ist, bevor es zu einer Reaktion mit dem Propinderivat kommen kann. Es konnte ausschließlich die HO-TOTA-Plattform isoliert werden.

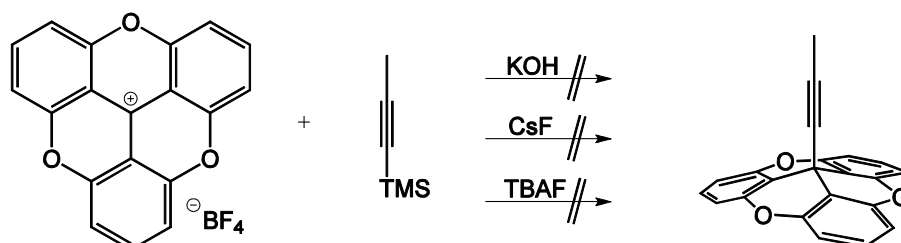


Abbildung 40: Versuche zur Synthese von Propinyl-TOTA ausgehend von TMS-geschütztem Propin mit verschiedenen Desilylierungsreagenzien.

Cäsiumfluorid oder Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) stellen ebenfalls gute Desilylierungsreagenzien dar, aber auch diese Synthesen führten zur HO-TOTA-Plattform. Grund dafür ist möglicherweise, dass zuerst Fluoridionen an das reaktive Zentrum binden, welche bei der Aufarbeitung durch Hydroxidionen substituiert werden. Auch Variation der Konzentrationen der jeweiligen Base, bis hin zur unvollständigen Entschützung führte nicht zur Propinyl-TOTA-Plattform. Wie genau das entschützte Propin vorliegt und welchen Siedepunkt diese reaktive Zwischenstufe aufweist, ist ungewiss. Neutrales Propin geht bereits bei einer Temperatur von $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ in die Gasphase über, möglicherweise liegt auch ein Teil der reaktiven Zwischenstufe als Propin vor und entweicht, sodass die Reaktion zur Propinyl-TOTA-Plattform nicht stattfinden kann. Entsprechend sollte ein Edukt bzw. eine Zwischenstufe mit höherem Siedepunkt gefunden werden. Solche Edukte wären Grignardverbindungen. In Abbildung 41 sind die Synthesen zu Ethinyl- und Propinyl-TOTA-Plattformen mittels Grignardreagenzien gezeigt. Die dafür benötigten Grignardverbindungen wurden kommerziell erworben und zu einer Suspension von TOTA-Plattform in THF gegeben. Die Reaktionszeiten und Temperaturen sind bei diesen Reaktionen länger bzw. höher als bei den Synthesen mit den Alkyl-Grignardverbindungen (Abbildung 38 und Abbildung 39).

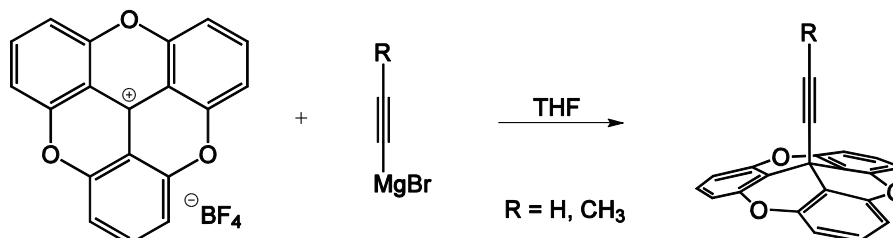


Abbildung 41: Synthese von Ethinyl- und Propinyl-TOTA-Plattformen mittels Grignardreagenz.

Die Aufreinigung gelang nicht per Umkristallisation, jedoch erwiesen sich diese Moleküle beständig gegenüber Florisil und somit konnte darüber filtriert werden. Die Ethinyl-TOTA-Plattform konnte auf diesem Wege in einer Ausbeute von 57 % isoliert werden. Das Propinyl-TOTA-Molekül konnte trotz Säulenchromatographie nicht vollständig isoliert werden. Bei dem erhaltenen Feststoff handelt es sich um ein Gemisch aus Propinyl- und Ethyl-TOTA (6:1). Es stellte sich heraus, dass das Grignardreagenz mit Ethylmagnesiumbromid verunreinigt war, welches bei der Herstellung, der Umgrignardierungs-Reaktion aus Ethylmagnesiumbromid und

Methylacetylen, nicht quantitativ abreagiert haben muss. Vergleicht man die Reaktivität von Ethylmagnesiumbromid und Propinylmagnesiumbromid, so wird deutlich, dass die kationische TOTA-Plattform bevorzugt zur Ethyl-TOTA-Plattform reagieren wird. Somit reichen kleinste Verunreinigungen an Ethylmagnesiumbromid aus, damit ein Produktgemisch erhalten wird. Es wurde versucht, durch Säulenchromatographie, Umkristallisation und Sublimation/Resublimation beide Plattformen zu isolieren. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Ethyl-TOTA und Propinyl-TOTA-Plattformen sind jedoch derart ähnlich, dass eine vollständige Isolation der Moleküle nicht gelang. Bei dem Sublimations-Versuch schien es, dass die Ethyl-TOTA bei minimal geringeren Temperaturen sublimiert als die Propinyl-TOTA. Aus diesem Grund wurde das Molekülgemisch an den Kooperationspartner gegeben, wo Möglichkeiten bestehen, die Sublimationsparameter feiner zu regeln. Dort gelang die Trennung per Sublimation weitestgehend direkt bei der Oberflächenpräparation und somit wurden keine weiteren Ansätze verfolgt, das Molekül rein herzustellen oder aus dem Gemisch zu isolieren.

Ein weiteres Zielmolekül war eine 12c-funktionalisierte Azo-TOTA-Plattform. Verschiedene Syntheseansätze ausgehend von einem TMS-geschützten Ethinyl-Azobenzol sind in Abbildung 42 gezeigt. Wie bereits bei der Synthese von Propinyl-TOTA-Plattformen diskutiert, ist die Verwendung von Kaliumhydroxid als Reagenz zur Entschützung der Dreifachbindung aufgrund des niedrigen pK_{R+} -Werts des TOTA-Moleküls bedenklich. Aufgrund dessen wurde die Hydroxidionen-Konzentration stark variiert und sogar so weit reduziert, bis die TMS-Gruppe des Azobenzols nicht mehr vollständig entfernt wurde. Trotzdem konnte mittels NMR-Spektroskopie des Produktgemisches die HO-TOTA-Plattform und nicht die Azo-TOTA-Plattform identifiziert werden.

5 12c-Funktionalisierung verschiedener Plattformen

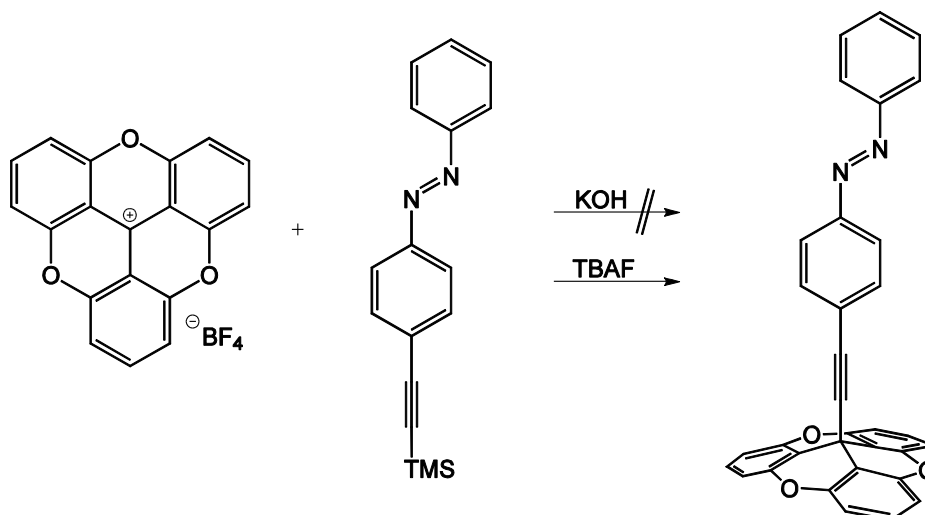


Abbildung 42: Synthese von Azo-TOTA ausgehend von TOTA-Plattform und Azobenzolderivat mit verschiedenen Desilylierungsreagenzien.

Ein weiterer Ansatz zur Entschützung der Dreifachbindung ist die Verwendung von TBAF als Desilylierungsreagenz. Bei der Synthese der Propinyl-TOTA-Plattform scheiterte auch dieser Ansatz, jedoch gab es, wie bereits diskutiert, bei der Reaktion zusätzliche Unsicherheitsfaktoren. Mehrere Versuche erfolgten, um die Azo-TOTA-Plattform mithilfe von TBAF zu synthetisieren und es stellte sich heraus, dass die Synthese erfolgreich war. Das Molekül konnte anhand eines NMR-Spektrums des Rohproduktes identifiziert werden. Die vollständige Isolierung des Moleküls gelang jedoch nicht. Die Azo-TOTA-Plattform ist, sobald sie in Lösung vorliegt, sehr instabil gegenüber Hitzeeinwirkung, sämtlichen stationären Chromatographiephasen und UV-Einwirkungen. Somit scheiterten Aufreinigungsversuche wie Umkristallisationen aus Diethylether, Ethylacetat oder Toluol und Säulenchromatographien an Kieselgel, Florisil oder Aluminiumoxid. Auch bei Sublimationsversuchen konnten nur die Fragmente, nicht aber das intakte Molekül erhalten werden. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche, die Azo-TOTA-Plattform zu synthetisieren, eingestellt. Das Zielmolekül sollte hergestellt und isoliert werden, um per Sublimation/Resublimation auf Oberflächen präpariert zu werden. Da es bei diesem Prozess jedoch vollständig zerbricht, ist es für diese Art der Präparation ungeeignet und wurde nicht weiter benötigt.

5.2.1 12c-Funktionalisierung der DEATOTA-Plattform

12c-Funktionalisierte DEATOTA-Plattformen sollten für STM-Messungen unter UHV-Bedingungen nach Präparation per ESI (Kapitel 8.2.2) synthetisiert werden. Dafür waren insbesondere DEATOTA-Plattformen mit Phenyl- und mit Azobenzol-Funktionalisierungen von Interesse.

In Abbildung 43 ist die Synthese einer Phenyl-DEATOTA-Plattform ausgehend vom DEATOTA-Molekül und Phenyllithium gezeigt. Die Zugabe von Phenyllithium erfolgte unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung. Anschließend wurde noch zwei Stunden ohne weitere Kühlung gerührt und das Reaktionsgemisch wässrig aufgearbeitet. Wie auch die 12c-funktionalisierten TOTA-Plattformen war die Phenyl-DEATOTA-Plattform schwierig aufzureinigen. Die Stabilität dieser Verbindung in Lösung gegenüber Hitzeeinwirkung oder stationären Phasen für die Säulenchromatographie stellte sich als gering heraus. Eine zügige Filtration mit Diethylether über Florisil konnte keine Isolierung des Produktes bewirken, aber es konnte ein kleiner Anteil der Verunreinigungen abgetrennt werden.

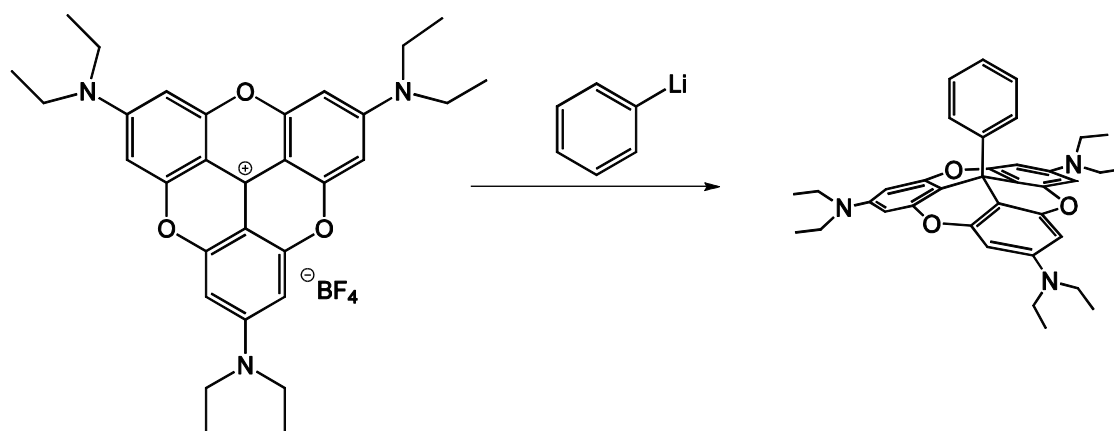


Abbildung 43: Synthese einer Phenyl-DEATOTA-Plattform ausgehend von DEATOTA und Phenyllithium in THF.

Über NMR-Spektren konnte das Produkt in dem Gemisch deutlich identifiziert werden. Von diesem Produktgemisch wurden ESI-Spektren angefertigt und das Produkt konnte mit einer Masse von 576 g/mol intakt detektiert werden. Weitere Massenpeaks wiesen wesentlich geringere Massen auf und somit konnte das Produkt bei der Oberflächenpräparation mithilfe eines Massenfilters isoliert werden (siehe Kapitel 8.2.2.1).

Es sollte eine weitere 12c-Funktionalisierung mit einem Azobenzolderivat bei der DEATOTA-Plattform vorgenommen werden. Die Synthese einer Azo-DEATOTA-Plattform ist in Abbildung 44 gezeigt. Analog zur ursprünglichen TATA-Funktionalisierung mit Kaliumhydroxid in THF unter Ultraschallbehandlung wurde die Azo-DEATOTA-Synthese versucht. Allerdings konnte damit kein Produkt isoliert werden. Der pK_{R+} -Wert des DEATOTA-Kations liegt mit 19.7^[86] wesentlich höher als der der TOTA-Plattform und es sollte zu keiner Bildung einer HO-DEATOTA kommen, sodass das reaktive Zentrum für weitere Reaktionen blockiert ist. Es stellte sich heraus, dass eine Reduzierung der Kaliumhydroxid-Konzentration zum gewünschten Produkt führte. Anstatt einem 9-fachen Überschuss an Kaliumhydroxid in Bezug auf das Kation wurde bei einem 4-fachen Überschuss die Azo-DEATOTA erfolgreich synthetisiert.

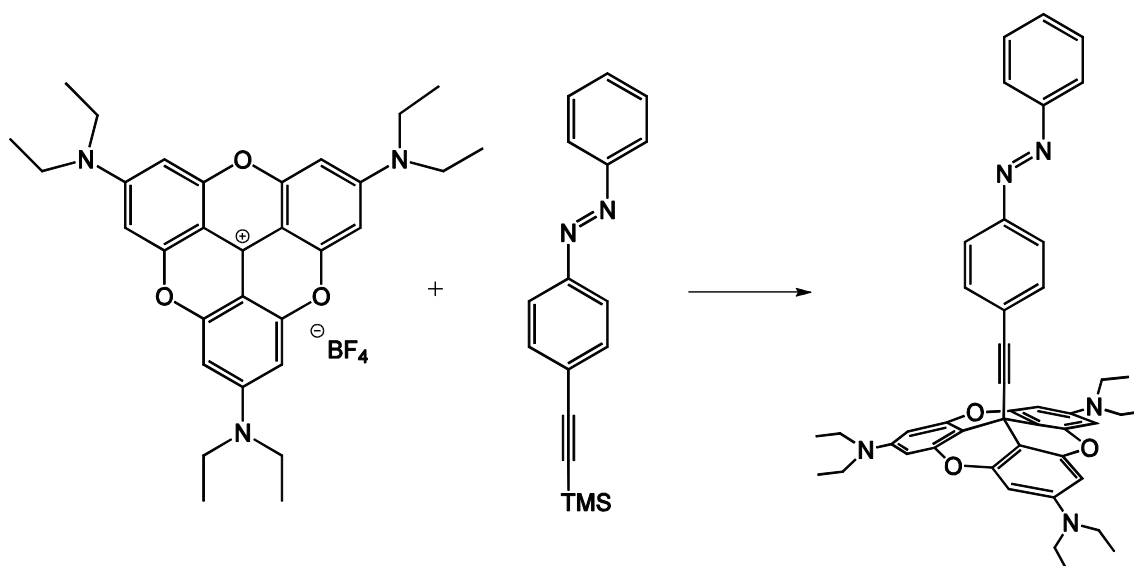


Abbildung 44: Synthese von Azo-DEATOTA.

Die Ultraschallbehandlung wurde ausschließlich während des Entschützens der Dreifachbindung des Azobenzols eingesetzt. Nach Zugabe des DEATOTA-Kations wurde fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und anschließend eine zügige Säulenchromatographie an Florisil mit einem Ethylacetat-Cyclohexan-Gemisch durchgeführt. Die Azo-DEATOTA-Plattform konnte auf diesem Wege mit einer Ausbeute von 28 % isoliert werden. Dieses Molekül ist vor allem in gelöstem Zustand nicht besonders stabil gegenüber wässriger Aufarbeitung oder stationären Phasen für die Säulenchromatographie.

Eine zügige Durchführung der Säulenchromatographie über Florisil liefert jedoch, wenn auch mit leichten Ausbeuteverlusten, das reine Produkt.

Bei der Azo-DEATOTA handelt es sich um eine mit Licht bestimmter Wellenlängen schaltbare Verbindung. In Abbildung 45(a) sind die UV/Vis-Spektren der unbelichteten und der mit 365 nm und mit 440 nm belichteten Azo-DEATOTA-Lösung in Toluol gezeigt. Es lassen sich deutlich die π - π^* -Bande bei 346 nm und die n - π^* -Bande bei 446 nm erkennen. Bei Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm geht das Molekül in die *cis*-Konfiguration über, wobei die Intensität des π - π^* -Übergangs deutlich herabgesetzt und die Intensität des n - π^* -Übergangs leicht erhöht ist. Die maximale *cis*-Konzentration liegt bei 78 %. Bei Belichtung mit 440 nm oder thermisch relaxiert das Azobenzol in die stabilere *trans*-Konfiguration zurück.

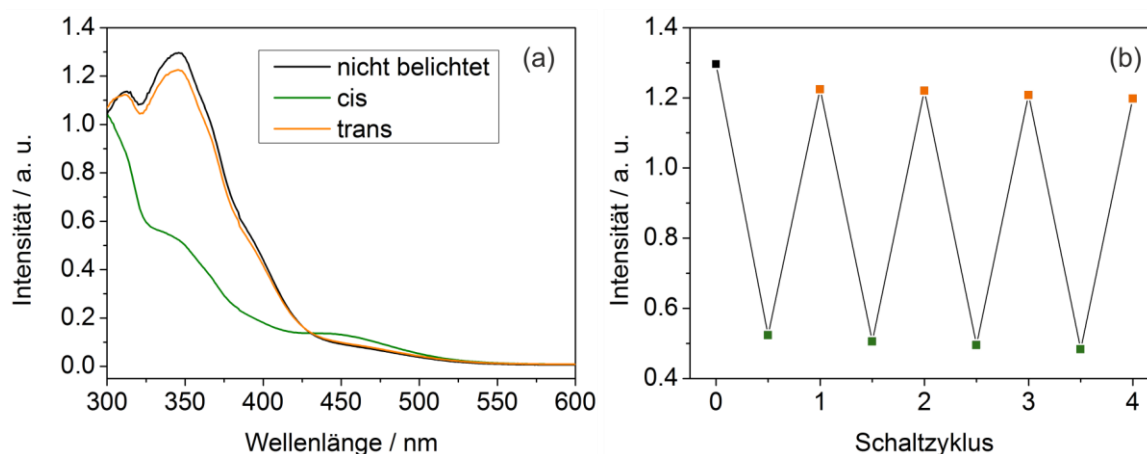


Abbildung 45: (a) UV/Vis-Spektren einer Azo-DEATOTA-Lösung in Toluol unbelichtet (schwarz), 15 min belichtet mit 440 nm (orange) und 15 min belichtet mit 365 nm (grün); (b) Intensität der π - π^* -Bande bei 346 nm für vier Schaltzyklen.

Die Intensitäten der π - π^* -Bande bei 346 nm des *trans*- und des *cis*-Isomers sind, wie in Abbildung 45(b) gezeigt, nach vier Schaltzyklen nahezu identisch. Somit konnte die Reversibilität des Schaltprozesses bestätigt werden. Die Halbwertszeit für die thermische Rückrelaxation wurde aus NMR-Spektren der mit 365 nm belichteten Azo-DEATOTA-Lösung in Toluol bestimmt und beträgt 1964 min. Somit relaxiert das Azo-DEATOTA-Molekül etwa 1000 Minuten schneller zum *trans*-Isomer als das Azo-TATA-Molekül.

6 UV/Vis-Spektroskopie auf Oberflächen

Der quantitativen UV/Vis-Spektroskopie liegt das Gesetz von Lambert-Beer zugrunde, welches die Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration darlegt. Es wird durch die folgende Formel beschrieben:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

mit A: Absorption
 ϵ : Extinktionskoeffizient
 c: Konzentration
 d: Schichtdicke der Küvette

Aus der Lösung einer Substanz mit bekannter Konzentration kann mittels des Lambert-Beer'schen Gesetzes der Extinktionskoeffizient bestimmt werden. Hierzu kann die Intensität des Absorptionsmaximums oder die Peakfläche der Absorptionsbande verwendet werden. Unter der Voraussetzung, dass der Extinktionskoeffizient einer Substanz in Lösung und auf der Oberfläche identisch ist, entspricht auf der Oberfläche der Term ($c \cdot d$) der molaren Besetzungsdichte und gibt somit die Molmenge pro Fläche an. Dieser Wert wird mit der Avogadro-Konstanten multipliziert und durch zwei dividiert (die Substanz wird auf beiden Seiten des Substrates adsorbieren) und man erhält die Anzahl der Moleküle pro Fläche.

$$\text{Moleküle pro Fläche} = \frac{A_{(\text{SAM})} \cdot N_A}{2 \cdot \epsilon_{(\text{Lsg})}} \quad (2)$$

mit $A_{(\text{SAM})}$: Absorption des SAMs
 N_A : Avogadro-Konstante [μmol^{-1}]
 $\epsilon_{(\text{Lsg})}$: Extinktionskoeffizient der Lösung [$\mu\text{mol}^{-1} \text{ nm}^2$]

6.1 UV/Vis-Spektroskopie auf Goldoberflächen

UV/VIS spectroscopy studies of the photoisomerization kinetics in self-assembled azobenzene-containing adlayers

N. R. Krekieh, M. Müller, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges und O. M. Magnussen

Langmuir **2015**, 30, 8362-8370.

DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b01645

Eigenanteil: Synthese und vollständige Charakterisierung der Moleküle, ergänzende Untersuchungen für die Präparation von Monolagen (z. B. Löslichkeitsuntersuchungen und Stabilitätsreihen).

Kurzdarstellung der Publikation

Die Einflüsse von Oberfläche und Umgebung der Moleküle auf den Isomerisierungsprozess von Azobenzolen sind wichtige Faktoren für die verschiedenen Anwendungen von schaltbaren Adsorbatschichten. In der folgenden Veröffentlichung wurden die Belegungsdichten und die effektiven Photoisomerisierungs-Querschnitte von azobenzolhaltigen Triangulenen und Thiolen mittels UV/Vis-Spektroskopie auf dünnen Goldfilmen ermittelt. Dabei wurde die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche berücksichtigt, die durch diverse Messverfahren auf Goldsubstraten bereits bekannt ist.^[22;41;127;129–132] Auch die Kinetik der *cis-trans*-Isomerisierung wurde untersucht und mit den Ergebnissen in Lösung und auf anderen Goldsubstraten verglichen. Aus elektrochemischen Messtechniken^[43] und IRRAS-Messungen^[131] auf Au(111) wurden bereits Halbwertszeiten für die thermische Rückrelaxation bestimmt. Hierdurch ist bekannt, dass Azobenzole auf diesen Oberflächen 4-5 Größenordnungen schneller relaxieren als in Lösung. Auf den für Transmissionsmessungen nötigen dünnen Goldfilmen hingegen relaxieren die *cis*-Isomere nur noch um eine Größenordnung schneller zum *trans*-Isomer als in Lösung. Der Einfluss der Oberfläche auf den Relaxationsprozess des Azobenzols ist also stark abhängig von der Art des Goldsubstrats.

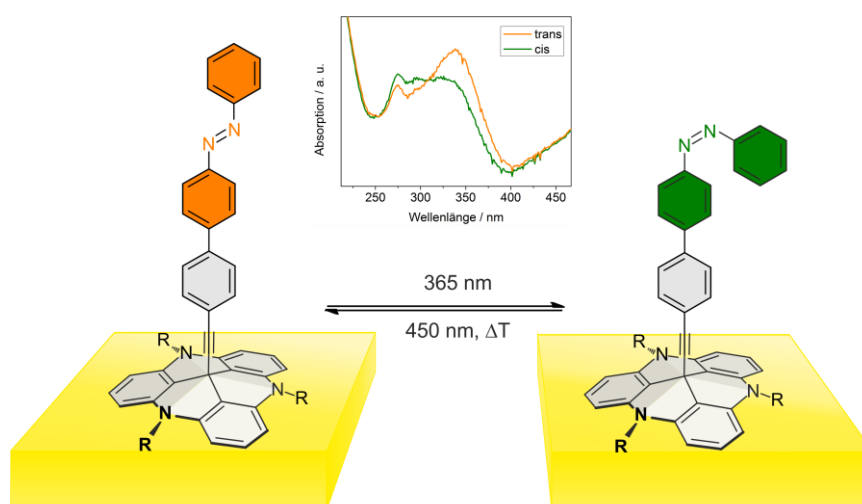



Abbildung 46: Schematische Darstellung der *cis-trans*-Isomerisierung einer azobenzolfunktionalisierten TATA-Plattform auf dünnen Goldsubstraten mit den zugehörigen UV/Vis-Spektren.

UV/Vis Spectroscopy Studies of the Photoisomerization Kinetics in Self-Assembled Azobenzene-Containing Adlayers

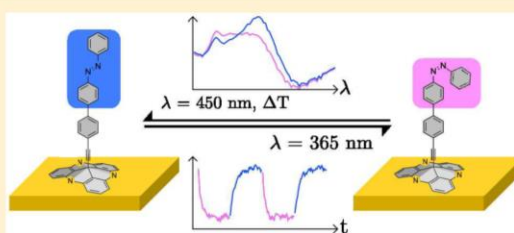
N. R. Krekielehn,[†] M. Müller,[†] U. Jung,[†] S. Ulrich,[‡] R. Herges,[‡] and O. M. Magnussen^{*,†}

[†]Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Leibnizstr. 19, 24118 Kiel, Germany

[‡]Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany

 Supporting Information

ABSTRACT: Direct comparative studies of the photoisomerization of azobenzene derivatives in self-assembled adlayers on Au and as free molecules in dichloromethane solution were performed using UV/vis spectroscopy. For all studied systems a highly reversible *trans*–*cis* isomerization in the adlayer is observed. Quantitative studies of the absorbance changes and photoisomerization kinetics reveal that in azobenzenes mounted as freestanding vertical groups on the surface via triazatriangulene-based molecular platforms photoswitching is nearly uninhibited by the local environment in the adlayer. The blue-shift of the π – π^* transition in adlayers of these molecules is in good agreement with theoretical studies of the effect of excitonic coupling between the molecules. In contrast, in azobenzene-containing thiol self-assembled monolayers the fraction of photoswitching molecules and the photoisomerization kinetics are significantly reduced compared to free molecules in solution.



INTRODUCTION

The functionalization of surfaces using immobilized molecules (e.g., spiropyranes, imines, and azobenzenes) that can be selectively and reversibly altered in their electronic, optical, or mechanical properties by external light stimuli is of interest for the fundamental understanding of molecular machines¹ as well as for applications, as e.g. lab-on-a-chip systems,² storage devices,^{3,4} sensor applications,⁵ or the light-driven motion of liquids for microfluidic devices.⁶ The prototypical examples of such optical switches are azobenzene derivatives, which can be photoisomerized from the thermodynamical stable *trans* state to the metastable *cis* state and back by irradiation with UV and blue light, respectively. Azobenzene-containing molecules have been attached to surfaces, in particular gold, using various strategies. The most frequently used approaches employ thiol linkers for covalently binding the molecules to the metal surface in the form of self-assembled monolayers (SAMs).^{7–9} To increase the free volume of the azobenzene unit and thus to reduce steric hindrances for *trans*–*cis* isomerization, azobenzene-containing molecules were coadsorbed in mixed adlayers with simple short-chain alkanethiols,¹⁰ equipped with aliphatic side chains¹¹ or bulky spacers,¹² or mounted via molecular tripods.^{7,13} In a more recent approach our group attached azobenzene derivatives to triazatriangulene (TATA) platforms, which allows mounting these functional units as freestanding groups perpendicular to the surface^{7,14–16} (see Figure 1a,b). STM studies revealed a well-ordered hexagonal arrangement of the azobenzene–TATA molecules in these adlayers with intermolecular spacings of ≥ 1 nm,^{7,17,18} whereas the surface normal orientation was verified by near-edge X-ray absorption

fine structure (NEXAFS) measurements.¹⁶ Surface defects, such as steps in the Au substrate, have only small influence on the structure and packing density of these adlayers (Figure 1c).

Of central importance—both from a fundamental point of view and for applications—is the influence of the local environment in the molecular layer on the photoswitching properties. Previous studies have shown that the photoisomerization of azobenzene derivatives can be strongly hindered in molecular adlayers, resulting in switching of only a small fraction of the adsorbed molecules or leading to a slower isomerization reaction.^{11,19–21} In some cases the photoswitching was even completely quenched.¹⁹ The precise reasons for these effects are still under debate. Originally, this was predominantly attributed to the close-packed arrangement of the azobenzene units in the SAM, which impedes *trans*–*cis* photoisomerization by steric constraints.^{22,23} Another explanation is the electronic quenching of the isomerization caused by alternative pathways for the de-excitation of the optical excited electronic state, which compete with the photoisomerization reaction. The latter may occur due to electronic coupling with the metal substrate,²⁴ which is an important effect for molecules in which the azobenzene exhibits a planar adsorption geometry with small spacing to the surface.^{12,25} However, for azobenzene, which is separated from the surface, these effects should not be able to suppress photoswitching according to a recent theoretical study by Benassi and Corni.²⁶ Alternatively, de-

Received: May 5, 2015

Revised: June 26, 2015

Published: July 2, 2015

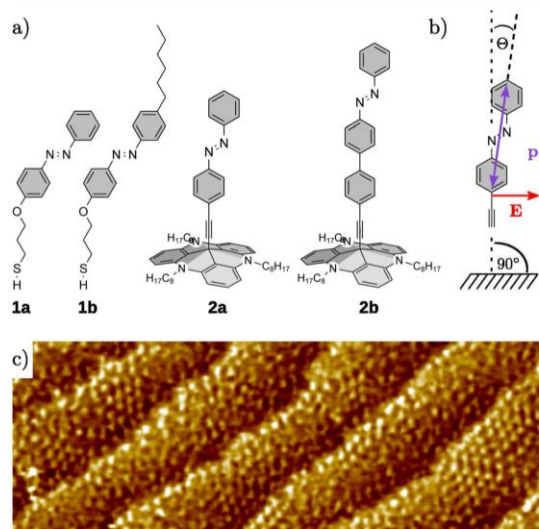


Figure 1. (a) Studied azobenzene-containing thiols (**1a**, **1b**) and azobenzene-containing TATA platform derivatives (**2a**, **2b**). (b) Schematic absorption geometry of the incident E-field of the probe beam and the transition dipole moment (**p**) of the azobenzene-containing TATA adsorbate. (c) STM image ($55 \times 20 \text{ nm}^2$) of a **2b** SAM on a highly stepped Au(111) surface.

excitation may occur via excitonic coupling to the neighboring molecules, an effect recently studied using density functional theory (DFT) by Utecht et al.²⁷ In this study a noticeable reduction in the switching probability was found at typical intermolecular distances in azobenzene-containing SAMs. These results were employed for rationalizing the kinetic hindrances and spectral shifts found in previous experimental studies.^{28,29}

A main problem in clarifying these effects are the experimental challenges in determining photoswitching in self-assembled monolayers on metal surfaces and the resulting lack of quantitative data. Most previous studies employed rather indirect methods for investigating the photoisomerization in these photochromic SAMs, such as surface plasmon resonance spectroscopy (SPR)^{11,30–32} or electrochemical techniques.^{31,33} Here, a signal is measured, which is coupled in a complex way to the different optical or chemical properties of the *trans* and *cis* state. Quantitative determination of the absolute surface density of photoswitching molecules with these methods is difficult. Furthermore, these methods usually require the presence of an adjacent solution phase, which may affect the switching behavior. In a few cases photoisomerization in SAMs has been studied by spectroscopic methods, e.g., by infrared absorption spectroscopy,³⁴ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS),³⁵ and UV/vis spectroscopy,^{28,36–39} where these problems can in principle be avoided. Most of these measurements usually only allowed to qualitatively determine photoswitching of the molecules on the surface and, in particular, were not employed for detailed kinetic studies.

In this work we present systematic UV/vis spectroscopy studies of photoisomerization in two types of azobenzene-containing SAMs (azobenzene-thiols and azobenzene-TATA derivatives) on Au surfaces (Figure 1a). For multiple reasons UV/vis spectroscopy is particularly suited for obtaining more

insight into the factors affecting photoswitching in molecular adlayers: First, the strong absorbance of azobenzene allows sensitive detection of submonolayer amounts of these species, as demonstrated in previous UV/vis studies.^{28,36–39} Second, it enables direct comparison of the behavior of the molecules in the SAM with that in gas phase or solution, for which it is a standard technique for probing photoisomerization. This in particular allows the detection of spectral shifts in the SAM³⁹ to estimate the fraction of photoswitching adsorbates (see below) and to compare measurements of the isomerization kinetics. Previous UV/vis spectroscopy studies of azobenzene-thiol SAMs reported a blue-shift of the $\pi-\pi^*$ transition which suggests excitonic coupling between the molecules.^{28,29} We here have measured these shifts in parallel to the isomerization cross sections, which sheds light on the influence of this coupling on the photoswitching as a function of the molecular arrangement in the adlayer.

EXPERIMENTAL SECTION

Molecular Switches. The photochromic molecular switches studied in this work were 3-(4-(4-phenylazo)phenoxy)propane-1-thiol and 3-(4-(4-hexylphenylazo)phenoxy)propane-1-thiol, denoted as compounds **1a** and **1b**, respectively, and (*E*)-12c-[4-(phenyldiazenyl)phenyl]ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulene and (*E*)-12c-[4-(4-(phenyldiazenyl)phenyl)phenyl]ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulene, denoted as compounds **2a** and **2b**, respectively (see Figure 1a). The synthesis of the azobenzene thiol derivatives **1a** and **1b** has been previously reported in refs 31, 40, and 41 as well as the preparation of the azobenzene-TATA derivatives **2a** and **2b** in refs 15 and 17. The purity was confirmed by NMR spectroscopy and mass spectrometry to be better than 99%.

Sample Preparation. The substrate for self-assembled monolayer (SAM) formation was a Au thin film of 10 nm nominal thickness with a 1–2 nm Ti adhesion layer on a quartz slide (Phasis Sàrl). The substrate structure was thoroughly characterized (data provided in the Supporting Information). The RMS roughness was determined by atomic force microscopy (AFM, Veeco Dimension V, Tapping mode) to be less than 1 nm. X-ray diffraction measurements with a lab source using the Cu K α_1 line indicate a [111] oriented gold film with an $\approx 1\%$ expanded lattice. From X-ray reflectivity measurements a thickness of $11.2 \pm 0.3 \text{ nm}$ and a roughness of 1 nm were obtained, which are in good agreement with the nominal film thickness and indicate a smooth homogeneous film. In addition, we used homemade Au thin films of 10 nm thickness without adhesion promoter on quartz slides, prepared by physical vapor deposition in our laboratory. The film quality was determined to be similar to the commercially obtained samples. The substrates were rinsed several times with dichloromethane (DCM, Uvasol, spectroscopy grade, Merck) before immersing them for 30 min in freshly prepared 100 μM solutions of the molecules in DCM for the formation of the adlayers. After immersion, the substrates were rinsed again with dichloromethane for multiple times in order to remove excess, unbound molecules. DCM was chosen because (i) all substances have a high solubility in DCM, (ii) all substances form well-defined adlayers in DCM^{31,53} and (iii) DCM exhibits negligible absorption between 230 and 800 nm, which is the wavelength range of interest of the present study. Afterward, the substrate was immediately mounted in the sample holder. All employed glassware was cleaned with fresh and hot piranha acid followed by rigorously rinsing with ultrapure water (18.2 M Ω cm, Elga LabWater).

Instrumentation. The UV/vis spectroscopy measurements were carried out with a Cary 4000 double-beam spectrometer (Varian Inc.). The intensities used in these studies were $<10^{-7} \text{ mW cm}^{-2}$, i.e., are orders of magnitude lower than those employed for the photoisomerization. The transmission spectra from thin films were obtained under ambient conditions or nitrogen (5.0) using a custom-built sample holder. At room temperature no difference between the results obtained in air or N₂ was found. The quartz backside of the sample faced the incident monochromatic probe beam and was oriented

perpendicular to the beam path. The *trans*–*cis* and *cis*–*trans* photoisomerization in the adlayers was induced by irradiating the sample from the backside at an angle of 45° with LEDs with emission maxima at 365 nm (Nichia Corporation) and 450 nm (Luxeon), respectively. This resulted in intensities up to 0.68 mW cm^{−2} (365 nm) and 0.74 mW cm^{−2} (450 nm). All intensity values were corrected for the absorption by the substrate; given values correspond to the intensity at the Au surface. Photoisomerization of the molecules in solution was recorded with the same setup, using a cuvette with a thickness of 1 mm in place of the quartz sample holder. For studies of the thermal back-isomerization a custom-built transmission cell³² was employed, which allowed the control of temperature and atmosphere. In all spectral measurements the spectral resolution $\Delta\lambda$ was set to 1 nm with an integration time of 1 s. The spectral bandwidth was 5 nm, and the source changeover between the Vis lamp and the deuterium lamp occurred at 320 nm. The scan direction was always directed from low to high photon energies. This set of parameters provided the best signal-to-noise ratio, especially for the adlayer absorption measurements, and enabled measurements of absorption changes of 5×10^{-5} .

To reduce the contribution of the substrate, either the initially obtained absorption spectrum of the pristine nonfunctionalized substrate was subtracted or a second (nonfunctionalized) Au/Ti/quartz sample was inserted in the reference beam.

Kinetic Measurements. The photoisomerization kinetics were measured by monitoring the absorption of the sample at a fixed wavelength of 350 nm with a time resolution of 1 s for molecules in solution and 0.1–1 s for adlayers on gold, respectively. While probing the molecules UV and blue light were alternately turned on for a constant time period. Switching irradiation on or off was accompanied by instantaneous jumps of the signal, caused by stray effects. These jumps were removed in the presented data.

As an alternative approach the photoisomerization in the SAMs was studied by alternately irradiating the sample for 10 s by LED, followed by the recording of a full absorption spectrum until the *trans* or *cis* saturated photostationary state was reached. The stepwise irradiation with UV or blue light was limited to 0.97 and 0.92 mW cm^{−2}, respectively. The kinetics of the thermal back-isomerization were obtained by consecutively measuring full spectra between 200 and 700 nm (in 1 nm steps with a time of 1 s per data point) at a fixed temperature. The initial *cis* state in these experiments was prepared by irradiating the SAM with UV light for 300 s at 1.4 mW cm^{−2}. For quantitative analysis of the kinetics the peak at $\lambda = 350$ nm was integrated between the isosbestic points ($\lambda_1 = 243$ nm, $\lambda_2 = 414$ nm). These integrated areas were then normalized with respect to the photostationary *cis* state. This procedure was required by the long-time constants of the thermal relaxation process, the weak signals, and the slow drifts of the background over time scales of hours.

RESULTS

Azobenzene-Containing Thiols. First, we discuss the azobenzene-containing thiols, using compound **1a** as an example (analogue spectra for a **1b** solution and SAM are provided in the Supporting Information). UV/vis absorption spectra of **1a** in DCM solution (Figure 2a, dashed lines) are shown for the photostationary state at 365 and 450 nm irradiation, corresponding to a state containing predominantly *cis*- and *trans*-azobenzene, respectively. In good agreement with previous data,⁴² the π – π^* and the n – π^* bands are observed. Photoisomerization into the *cis* state results in a significant reduction of the π – π^* and an increase of the n – π^* band.

Absorption spectra of the self-assembled monolayers (Figure 2a, solid lines) are dominated by the contribution of the Au/quartz substrate, caused by small differences between the samples and the pristine substrates used for the reference spectra. Despite the resulting strong nonlinear background, the π – π^* transition can be clearly resolved, demonstrating that these SAMs of short-chain thiol bound azobenzene compounds

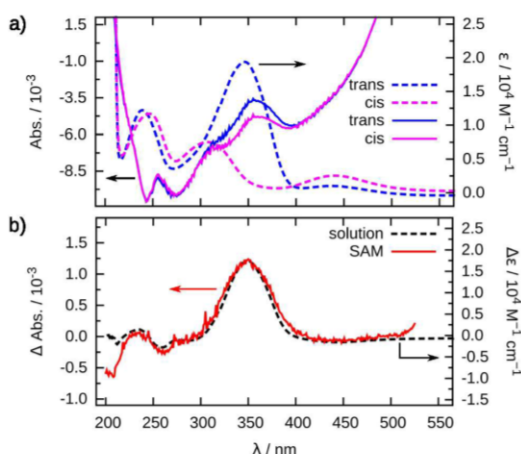


Figure 2. Absorption spectra of a **1a** SAM on Au (solid lines) and molecular extinction coefficient of a 0.1 mM solution of compound **1a** in DCM (dashed lines). (a) Spectroscopic data for the photostationary state after irradiation with blue ($\lambda = 450$ nm, DCM: 4 mW cm^{−2}; SAM: 0.92 mW cm^{−2}) and with UV ($\lambda = 365$ nm, DCM: 4.4 mW cm^{−2}; SAM: 0.97 mW cm^{−2}) light, corresponding to the *trans* and *cis* saturated state, respectively. (b) Difference spectra $\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_{\text{trans}}(\lambda) - \epsilon_{\text{cis}}(\lambda)$ for **1a** in DCM solution and corresponding ΔAbs in the SAM.

can exhibit pronounced photoswitching. Very similar spectroscopic data, albeit with larger absorption changes, were obtained in the UV/vis studies of azobenzene-thiol derivative monolayers by the group of Hara.^{21,39} For better comparison of the spectroscopic data of the SAMs and of molecules in solution, difference spectra were obtained via the subtraction of the *cis* from the *trans* spectra (Figure 2b). Obviously, the difference spectrum $\Delta\text{Abs}(\lambda)$ of the **1a** SAM is apart from a slight broadening of the π – π^* band, in excellent agreement with that recorded in DCM, indicating that the optical absorption of **1a** molecules is not severely affected by adsorption on the Au substrate. The π – π^* peak intensity ($\Delta\text{Abs} = (9 \pm 3) \times 10^{-4}$) varies by about 33% between different samples. The absorbance changes and peak positions of all studied SAMs are summarized in Table 1 (given values and errors correspond to average and standard deviation of all experiments).

The photoisomerization kinetic of **1a** in solution and within the SAM was studied by monitoring the absorption at a fixed wavelength $\lambda = 350$ nm as a function of time. In these

Table 1. Wavelength of the π – π^* Peak in the Difference Spectra of the Compounds **1a**, **1b**, **2a**, and **2b** in the Solvent (DCM) and in the SAM and the Experimentally Determined Absorption Changes in the SAM upon UV Irradiation Compared to Theoretical Absorption Changes of a SAM of Molecules with Identical Photoisomerization Behavior as in Solution

	$\lambda(\pi-\pi^*)/\text{nm}$			expt $\Delta\text{Abs}/10^{-4}$	theor $\Delta\text{Abs}/10^{-4}$
	DCM	SAM	Δ	SAM	SAM
1a	349.5	348.7	0.8	9 ± 3	37.4
1b	353.2	348.3	4.9	4 ± 3	26.1
2a	350.2	336.8	13.4	2.7 ± 1.3	1.13
2b	361.0	353.7	7.3	3.1 ± 1.8	2.26

measurements the samples were alternately irradiated by UV and blue light until a photostationary state was reached. Highly reversible and reproducible absorption changes were observed for both the molecules in solution and the SAM (Figure 3a).

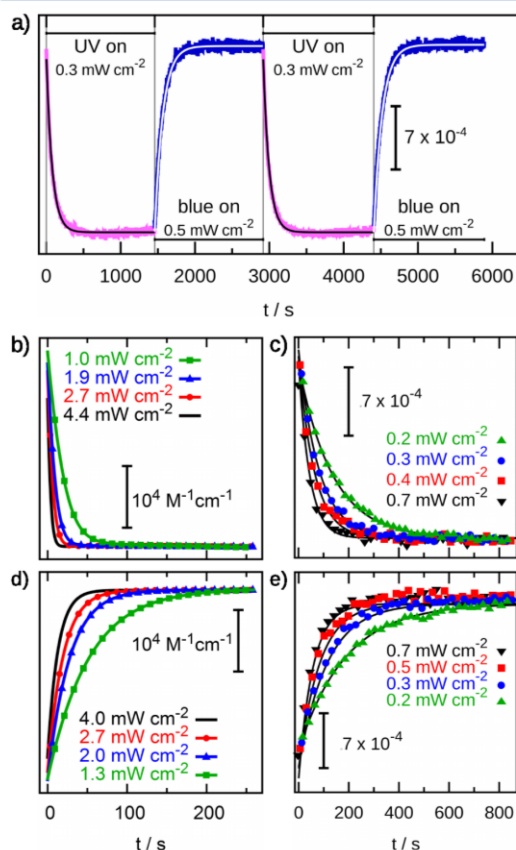


Figure 3. (a) Photoisomerization kinetic measurement of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of a **1a** SAM and photoisomerization kinetics of the (b, c) *trans*–*cis* and the (d, e) *cis*–*trans* transition of (b, d) a 0.1 mM **1a** solution in DCM and (c, e) the **1a** SAM at different irradiation intensities. Fits of the data by a simple exponential decay are indicated as lines.

The magnitude of the absorption changes depends slightly on the irradiation intensity but overall is in good agreement with that found in the difference spectra. Systematic kinetic studies of the *trans*–*cis* and the *cis*–*trans* isomerization were performed as a function of the irradiation intensity (Figure 3b–e). Fits of these data by single-exponential decay functions (solid lines in Figure 3) perfectly describe the experimental curves, revealing that the *trans*–*cis* isomerization in the solution as well as in the SAM can be described by well-defined first-order transitions. The corresponding rate constants (Figure 4a) increase linearly with the irradiation intensity, as expected for a simple photoisomerization process.

Using the slope k/I of the curves in Figure 4a, the effective photoisomerization cross section σ_{eff} can be calculated via

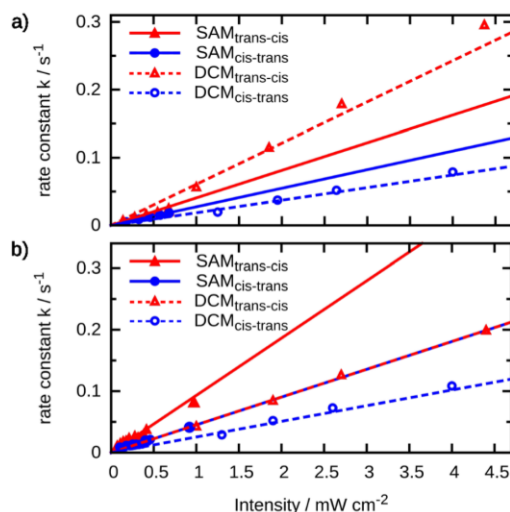


Figure 4. Photoisomerization rate constants of the *trans*–*cis* and *cis*–*trans* isomerization of (a) **1a** and (b) **2b** as a function of irradiation intensity in DCM solution and in the SAM.

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{hc}{\lambda} \frac{k}{I} \quad (1)$$

The resulting values of σ_{eff} for the *trans*–*cis* and *cis*–*trans* isomerization of all compounds in solution and in the SAM are summarized in Table 2 and depicted in Figure 9. Here, the σ_{eff}

Table 2. Effective Photoisomerization Cross Section σ_{eff} for the Compounds **1a**, **1b**, **2a**, and **2b** in Solvent (DCM) and in SAM Environment

	$\sigma_{\text{eff}}/10^{-18} \text{ cm}^2$ at $\lambda = 365 \text{ nm}$		$\sigma_{\text{eff}}/10^{-18} \text{ cm}^2$ at $\lambda = 450 \text{ nm}$	
	DCM	SAM	DCM	SAM
1a	33 ± 1	22.1 ± 0.2	8.1 ± 0.4	12.0 ± 0.1
1b	54 ± 1	20.4 ± 0.7	12 ± 1	12.4 ± 0.3
2a	14 ± 1	17.0 ± 0.5	11 ± 1	8.2 ± 0.7
2b	24.6 ± 0.4	50.7 ± 1.4	11.1 ± 0.7	19.7 ± 0.4

values for the molecules in the SAM were corrected for the anisotropic orientation distribution of the transition dipole moments (see Discussion and Supporting Information for details).

Azobenzene-Functionalized TATA. In a similar manner, the photoisomerization of the azobenzene-containing TATA derivatives **2a** and **2b** was studied, illustrated in the following for the case of **2b** (see Supporting Information for the data on **2a**). In agreement with previous results,^{15,43} the absorption spectra of the photostationary state of **2b** in dichloromethane solution (Figure 5a, dashed lines) show a significant decrease in the π – π^* band intensity and an increasing n – π^* intensity after irradiation with UV light (*cis* in Figure 5a). In addition, the strong bands at 277 and 300 nm, which result from the TATA platform and an energetically higher π – π^* band, also increase significantly. After irradiation with blue light (*trans* in Figure 5a) a complete reversal of these spectral changes is observed. The spectra exhibit clear isosbestic points (nodes in the difference spectrum) at 218, 243, 320, and 414 nm (Figure 5b).

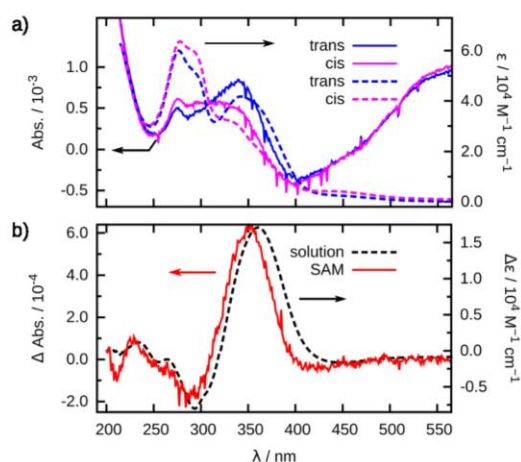


Figure 5. Absorption spectra of a **2b** SAM on Au (solid lines) and molecular extinction coefficient of a 0.1 mM solution of compound **2b** in DCM (dashed lines). (a) Spectroscopic data for the photostationary state after irradiation with blue ($\lambda = 450$ nm, DCM: 4 mW cm^{-2} ; SAM: 0.92 mW cm^{-2}) and with UV ($\lambda = 365$ nm, DCM: 4.4 mW cm^{-2} ; SAM: 0.97 mW cm^{-2}) light, corresponding to the *trans* and *cis* saturated state, respectively. (b) Difference spectra $\Delta\epsilon(\lambda)$ for **2b** in DCM solution and corresponding ΔAbs in the SAM.

Absorption spectra of *trans*- and *cis*-**2b** SAMs on Au (Figure 5a, solid lines) exhibit analogous behavior in the regime from 250 to 400 nm. However, the difference spectra (Figure 5b) clearly reveal that the π - π^* band in the UV spectrum of the SAM is blue-shifted by ≈ 7 nm. Furthermore, less prominent changes in the spectral range of the TATA-related bands (275–300 nm) are found. The changes in absorbance are even lower than for the azobenzene-thiol SAMs, as expected for these adlayers, in which the azobenzene moieties are isolated free-standing units. Average peak intensities of $\Delta\text{Abs} \approx (3.1 \pm 1.8) \times 10^{-4}$ were found. The spread of the ΔAbs values results from a few experiments in which significantly lower as well higher values were observed (see Supporting Information for all values). The latter is probably caused by a residual bilayer, caused by imperfect sample preparation.¹⁷

The *trans*-*cis* and *cis*-*trans* photoisomerization processes of the azobenzene-TATA compounds in solution follow first-order kinetics (Figure 6a,c). Studies of the photoisomerization kinetics of the azobenzene-TATA SAMs (Figure 6b,d) required longer integration time of 10 s (noise reduction), i.e., a reduced time resolution, because of the weak signals. Within the statistical errors the latter intensity transients also are well described by exponential decay functions, indicating that the transitions likewise are of first order. As an alternative approach, the photoisomerization processes in the SAM were studied by repeatedly irradiating the sample with doses (10 s of UV or blue light, respectively) and subsequently recording full spectra (Figure 7a,b). These data clearly illustrate that the intensity changes at $\lambda = 350$ nm result from the decrease or increase in the π - π^* band intensity (the increasing shoulder at $\lambda = 310$ nm in Figure 7a originates from linear shifts in the spectral background within the experimental period). The integrated absorption bands (Figure 7c) also exhibit first-order kinetics. The corresponding rate constants for *trans*-*cis* and *cis*-*trans* photoisomerization (displayed in Figure 4b for $I = 0.97$ and

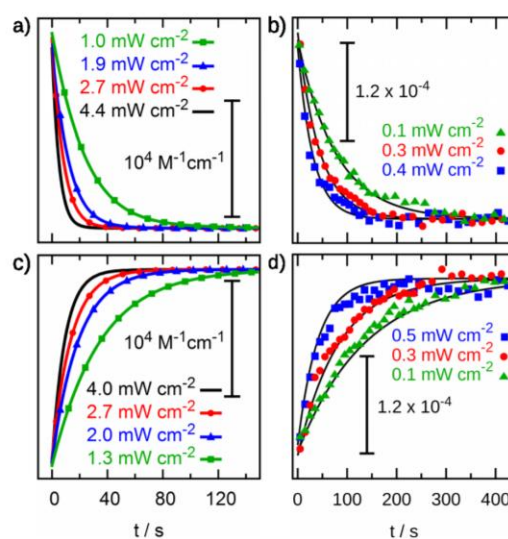


Figure 6. Photoisomerization kinetics of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of the (a, b) *trans*-*cis* and the (c, d) *cis*-*trans* transition of (a, c) a 0.1 mM solution of **2b** in DCM and (b, d) the **2b** SAM at different irradiation intensities.

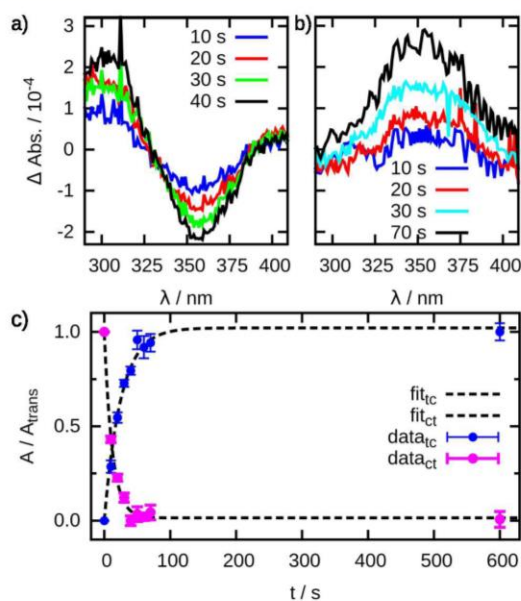


Figure 7. Difference spectra of **2b** SAMs, in which the sample was repeatedly irradiated by 10 s long dosages of (a) UV ($\lambda = 365$ nm, 0.97 mW cm^{-2}) and (b) blue light ($\lambda = 450$ nm, 0.92 mW cm^{-2}), resulting in *trans*-*cis* and *cis*-*trans* photoisomerization, respectively. (c) Integrated and normalized absorption of the π - π^* band as a function of accumulated irradiation time. Fits of the data by a simple exponential decay are indicated as dashed lines.

0.92 mW cm^{-2} , respectively) are in good agreement with those measured at fixed wavelength.

Also for the azobenzene-TATA compounds a linear increase of the corresponding rate constants with the irradiation intensity was found in DCM and in the SAM, as illustrated in Figure 4b for **2b**. The corresponding effective photoisomerization cross sections σ_{eff} are given in Table 2.

Finally, the thermal *cis*–*trans* back-isomerization of the **2b** SAM was monitored at several temperatures in dry nitrogen atmosphere (Figure 8). Although these studies are impeded by

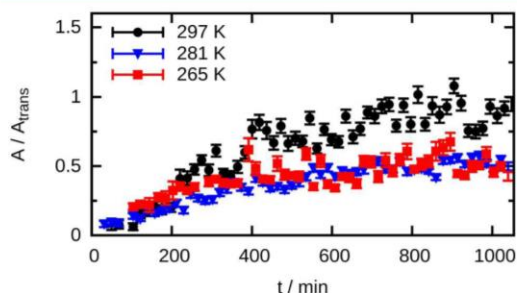


Figure 8. Integrated and normalized intensity of the π – π^* absorption peak of a **2b** SAM as a function of time, showing thermally back-isomerization from the *cis* to the *trans* state. The data were recorded in the dark at different temperatures in a nitrogen atmosphere.

the small signals and the slow drift in the background, characteristic time constants on the order of several hundred minutes were obtained, which is approximately 1 order of magnitude faster than for **2b** molecules in DCM solution.

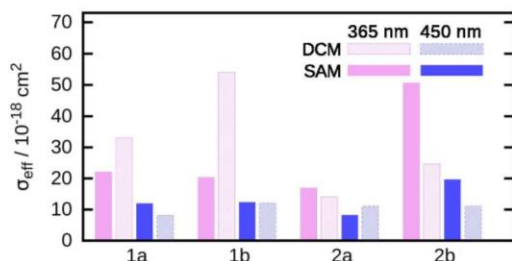


Figure 9. Effective photoisomerization cross sections for the *trans*–*cis* and *cis*–*trans* isomerization of the studied compounds in the SAM and in the DCM solution.

DISCUSSION

The UV/vis spectroscopy data presented in the previous section allow direct quantitative comparison of the photoisomerization of the self-assembled azobenzene derivative monolayers with that of the corresponding molecules in solution. This allows to address in more detail the question how the local environment in the SAM affects the azobenzene photoswitching. In particular, we will address the effects of this environment on (i) the photostationary states, i.e., the fraction of molecules in the SAM undergoing photoswitching, (ii) the spectral shifts, and (iii) the photoisomerization kinetics. In all these aspects we will first consider the azobenzene-TATA compounds, which feature an ordered $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ in-plane structure and a defined orientation of the azobenzene relative to the surface.^{16,17,44} We then will discuss for

comparison **2a** SAMs, where a mono- and bilayer phase coexist on the surface,¹⁷ and the structurally more poorly defined azobenzene-thiol SAMs. Although the surface quality of the ultrathin Au(111) films employed in the UV/vis studies is lower than that of well-defined Au single crystals, a similar adsorption geometry and packing density in the adlayer is expected on the basis of STM observations in areas with high step density (Figure 1c), which show that the hexagonal $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ adlattice of the azobenzene-TATA adlayers is largely preserved.

We commence our discussion by analyzing the magnitude of the absorption changes at the π – π^* band, which is related to the surface density $\Gamma_{\text{trans-cis}}$ of those adsorbates that undergo photoswitching. For comparison with the data obtained for molecules in solution, two main differences have to be considered: First, the molecules in the SAM have a defined orientation with respect to the incident probe beam of the spectrometer, rather than being oriented isotropically. Second, one has to consider the specific thin film geometry of the experiment, which can lead to additional losses (e.g., due to reflectance changes). For addressing the first point we recall that azobenzene-TATA compounds feature a perpendicular adsorption geometry on the Au surface (see Figure 1b), resulting in a well-defined angle of $\theta = 15^\circ$ between the surface normal and the π – π^* transition dipole moment (TDM) of the *trans*-azobenzene moiety (the contribution of the *cis* isomer at this wavelength is very low and can be neglected) according to DFT calculations (see Supporting Information). Because of this orientation the in-plane component of the TDM and thus the absorbance of normal incidence light is reduced by a factor $f_{\text{or}} = \frac{3}{2} \sin^2(\theta) = 0.100$ relative to isotropically oriented molecules (see Supporting Information). Assuming that the extinction change $\Delta\epsilon$ of the SAM is identical to that of **2b** molecules in DCM and considering the orientation factor, the surface density in the SAM (taking only absorption into account) is $\Gamma = \Delta\text{Abs}N_A/(f_{\text{or}}\Delta\epsilon)$.

For **2b** SAMs with a $\Delta\text{Abs} = 3.1 \times 10^{-4}$ we obtain $\Gamma = 1.04 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, which is 148% of the surface density expected for a perfect $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ adlayer. In order to also consider the effect of changes in reflectance, we performed numerical calculations for the transmission of the entire sample, consisting of a 1 mm amorphous quartz glass substrate, a 2 nm Ti layer, a 10 nm Au film, and a monolayer of azobenzene with the surface density of the $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ superstructure and the extinction values of the *trans*- or *cis*-azobenzene-TATA molecules in solution, corrected by f_{or} (see Supporting Information for details). From this we obtain a change in absorbance ΔAbs of 2.25×10^{-4} for **2b** SAMs. The value typically observed is $\approx 30\%$ higher (see Table 1), indicating that the **2b** coverage exceeds a full monolayer. However, a significant fraction of this excess coverage stems from the presence of a physisorbed **2b** adlayer, adsorbed on the backside of the quartz substrate (a more detailed account of this behavior will be given elsewhere⁴⁵). Independent control experiments on uncoated quartz slides prepared in an analogous way indicate that this physisorbed layer accounts for a change $\Delta\text{Abs} \approx 0.9 \times 10^{-4}$ in the measured absorbance. After correcting for this contribution, the experimental ΔAbs values are in very good agreement with the theoretical prediction for a **2b** monolayer with the structure observed by STM and identical optical properties as for the molecules in solution. For **2a** SAMs the ΔAbs clearly indicate coverages larger than one monolayer, even after compensating for **2a**

adsorption on the quartz back side. This again is in good accordance with previous STM studies, which show that this molecule has a strong tendency toward bilayer formation.¹⁷

In the case of the azobenzene-containing thiols the molecules are arranged in an oblique adlayer structure with an adsorbate surface density of 4.2 nm^{-2} (**1a**) and 3.3 nm^{-2} (**1b**), respectively.³¹ According to a very recent study by Weinelt and co-workers for similar (but longer chain) azobenzene-thiols the TDM of the π - π^* transition is oriented at an angle of $\approx 30^\circ$ with respect to the surface normal.⁴⁶ The ΔAbs values calculated using these parameters are by a factor of 4–7 larger than those measured experimentally (see Table 1). This clearly demonstrates that—in contrast to the azobenzene-TATA compounds—only a fraction of the molecules in these SAMs undergo photoisomerization. Nevertheless, noticeable photoswitching is observed for these systems, in contrast to previous studies on Au(111) single crystals by electrochemical methods³¹ and surface plasmon resonance studies.^{31,47} This may be rationalized by a higher defect density of the SAM, caused by a larger roughness of the gold thin film sample as compared to Au(111) single crystals and by the rather short times employed for self-assembly. In well-ordered close-packed monolayers of azobenzene thiols photoswitching is suppressed because of steric hindrance or electronic quenching.^{19,26,46} However, already rather moderate increases in the free volume available for the azobenzene moiety makes *trans*–*cis* isomerization possible, as shown in recent UV/vis spectroscopy studies of azobenzene-thiols SAMs on curved surfaces and of mixed SAMs of azobenzene-thiols and pure alkanethiols.⁴⁶ Similar residual photoswitching of **1a** and **1b** SAMs was also found in local surface plasmon resonance studies, which likewise predominantly probe molecules in areas of enhanced roughness (near the edges of thin Au film islands).³²

For obtaining insight into electronic coupling effects, we next compare the optical extinction of the molecules in the SAM and in solution on the basis of the (difference) spectra. Spectra of adlayers of the TATA-based molecules **2a** and **2b** exhibit a significant blue-shift of the π - π^* band relative to the molecules in DCM. This behavior has also been observed in previous studies of other azobenzene-containing SAMs and can be attributed to excitonic coupling between neighboring azobenzene units.^{27,29} In a density functional theory study of azobenzene-thiol SAMs on Au, Utecht et al. calculated the spectral shifts of the π - π^* transition for adlayers with different intermolecular distances.²⁷ For molecules at similar spacings as in the $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ structure of the azobenzene-TATA compounds (1.26 nm) shifts of $\approx 10 \text{ nm}$ were calculated, which is in good agreement with the spectral data for **2b**. The larger hypsochromic shift of **2a** SAMs may be explained by the tendency of these molecules to form interdigitated bilayer structures,¹⁷ which results in a closer nearest-neighbor spacing of the azobenzene units.

In contrast, the π - π^* band observed in the difference spectra is not or only slightly blue-shifted for the azobenzene-thiol SAMs. This is in agreement with previous studies of azobenzene- and azopyridine-thiols by the groups of Russell and Hara, where very similar shifts were found,^{39,48} but at variance with the recent work of Weinelt and co-workers, which reported much larger shifts for a CF_3 -azobenzene-thiol SAM, namely 22 nm on Au films of 26 nm thickness and even more than 50 nm on thick Au(111) films on mica.^{42,46} However, direct comparison is difficult because of the different molecules, substrates, and SAM preparation procedures used in these

studies, resulting in differences in the molecular structure and defect density of the adlayer. Specifically, Weinelt and co-workers employed molecules of much longer alkyl chain lengths and much longer times for self-assembly. Both should lead to much better in-plane ordering than for the films used in this study, which should result in a better defined orientation of the azobenzene groups and thus to stronger coupling effects.⁴⁹ According to the model of Kasha,⁵⁰ blue-shifts are expected for parallel dipole moments, while an in-line orientation of the dipole moments results in a red-shift. For the more defective **1a** and **1b** SAMs employed in our study we expect a much larger distribution of this orientation in view of the flexibility of the thiolate anchor group. This should significantly reduce the excitonic coupling, and hence the spectral shift and may account for the broadening by $\approx 3 \text{ nm}$, experimentally observed for the π - π^* bands **1a** and **1b** SAMs. Furthermore, the studies by Russell and Hara^{39,48} and our study only consider difference spectra and thus only allow to conclude on the excitonic coupling of the minority species of switching molecules. A much larger excitonic coupling between the (presumably more close-packed) majority species of nonswitching molecules, as studied in the work of the Weinelt group,^{42,46} can therefore not be excluded.

As the last point we consider the effective photoisomerization cross sections σ_{eff} , which reflect the photoisomerization probabilities. The UV/vis spectroscopy measurements allow to directly compare these kinetic data for molecules in solution and in the SAMs. Taking the anisotropic orientation distribution of the transition dipole moments in the SAMs into account, σ_{eff} is typically in the range 10^{-17} cm^2 for all the adsorbed species, i.e., of similar magnitude as for the free molecules in solution. This is in contrast to azobenzene derivatives adsorbed planar on Au surfaces, where the photoswitching efficiency was found to be reduced by 5 orders of magnitude.⁵¹ More precisely, the cross sections of the azobenzene-TATA SAMs are similar to or even larger than those in the corresponding solutions (see Figure 9 and Table 2). The latter is in particular found for **2b** and may be caused by two effects: First, the large absorbance of the employed solutions results in significant attenuation of the irradiating UV or blue light while passing through the 1 mm wide cuvette, which was not compensated. Because of this effect, the cross sections in solution are underestimated by a factor of ≈ 1.5 . Second, the lower σ_{eff} in solution may be due to minor solvent effects (the SAMs are studied in air or nitrogen atmosphere).

The similar cross sections of azobenzene-TATAs in the SAM as compared to free molecules in solution indicates that the small excitonic coupling to neighboring molecules manifest in the hypsochromic energy shift of the optical transition apparently does not interfere with the photoisomerization. This suggests that intermolecular distances of $\approx 1.3 \text{ nm}$ are sufficient for completely preventing a reduction of the isomerization efficiency. Likewise, no quenching via interactions with the metal substrate seems to occur in these SAMs, in agreement with a recent theoretical study of perpendicular oriented azobenzene derivatives on Au surfaces.²⁶ In contrast, the cross section for *cis*–*trans* isomerization at 450 nm in **2a** SAMs is 80% of that found in solution, which possibly may be due to a kinetic hindrance caused by the (partial) bilayer. For the azobenzene-thiol SAMs the *cis*–*trans* photoisomerization cross sections in the SAM and in solution were similar. However, the σ_{eff} for the *trans*–*cis* isomerization were 2–3 times lower in the SAM. Because no hypsochromic shifts were

found in the spectra of these systems, the slower kinetics most probably reflect steric hindrance due to the higher azobenzene density.

Finally, we briefly discuss the kinetics of thermal back-switching found in the studies of **2b** SAMs. In our previous electrochemical³³ and IR spectroscopy³⁴ studies, performed for these and other azobenzene-TATA compounds on Au(111) single crystals or Au(111) films of several 100 nm thickness, we observed very fast thermal *cis*–*trans* isomerization on time scales of seconds to minutes, which was attributed to electronic coupling with the Au substrate. In contrast, we find only a moderate reduction of the *cis* lifetime by approximately 1 order of magnitude on the 10 nm thin Au films used in this study. Interestingly, for azobenzene-TATA adsorbed on 4 nm sized Au colloids in solution an intermediate lifetime of 4.5 h was found between the molecules in solution and the SAM on a 10 nm Au thin film.⁵² Obviously, the thermal *cis*–*trans* back-isomerization depends strongly on the properties of the Au substrate. Apparently, the acceleration of the thermal back-switching tends to increase with more bulklike behavior of the underlying metal support. In ref 53 it was speculated that the fast backswitching is caused by spin exchange with the electrons of the conduction band, which opens up a new pathway for *cis*–*trans* isomerization via the S_0 inversion transition state that has a significantly reduced activation energy. More detailed future studies of the influence of the substrate may shed more light on this hitherto not understood phenomenon.

CONCLUSION

In this work we employed UV/vis spectroscopy for a quantitative comparison of the photoisomerization of azobenzene-containing self-assembled monolayers with that of the corresponding free molecules in dichloromethane solution. As demonstrated by the experimental data, this technique provides adequate sensitivity for obtaining spectra and for monitoring the isomerization kinetics in submonolayer coverages. Our data indicate that—contrary to self-assembled monolayers of azobenzene thiols—azobenzenes mounted on Au surfaces via TATA platforms exhibit almost identical photoisomerization properties as in solution if the defined orientation in these adlayers is taken into account. Specifically, these TATA-based adlayers exhibit identical *trans*/*cis* ratios in the photostationary states and very similar photoisomerization cross sections as the dissolved species. This suggests that the photoswitching in azobenzene-TATA adlayers is not impeded by steric hindrance, excitonic coupling to neighboring molecules, and electronic quenching via the metallic substrate, demonstrating that the platform concept is a viable approach for structurally well-defined photoswitchable adlayers.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Calculation of absorbance changes, additional data, and computational details. The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b01645.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: magnussen@physik.uni-kiel.de (O.M.M.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft via Sonderforschungsbereich 677 "Function by switching". We thank S. Lemke for providing the STM image in Figure 1c and P. Jördt for the characterization of the Au/Ti/quartz substrates by XRD.

REFERENCES

- Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. Molecular Machines Working on Surfaces and at Interfaces. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 202–220.
- Liu, D.; Xie, Y.; Shao, H.; Jiang, X. Using azobenzene-embedded self-assembled monolayers to photochemically control cell adhesion reversibly. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4406–4408.
- Wang, D.; Wang, X. Self-Assembled Graphene/Azo Polyelectrolyte Multilayer Film and Its Application in Electrochemical Energy Storage Device. *Langmuir* **2011**, *27*, 2007–2013.
- Gindre, D.; Ka, I.; Boeglin, A.; Fort, A.; Dorkenoo, K. D. Image storage through gray-scale encoding of second harmonic signals in azo-dye copolymers. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 094103.
- de Ruiter, G.; Gupta, T.; van der Boom, M. E. Selective Optical Recognition and Quantification of Parts Per Million Levels of Cr⁶⁺ in Aqueous and Organic Media by Immobilized Polypyridyl Complexes on Glass. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2744–2745.
- Oh, S.-K.; Nakagawa, M.; Ichimura, K. Photocontrol of a liquid motion on an azobenzene monolayer. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2262–2269.
- Klajn, R. Immobilized azobenzenes for the construction of photoresponsive materials. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *12*, 2247–2279.
- Cho, J.; Levy, N.; Kirakosian, A.; Comstock, M. J.; Lauterwasser, F. Surface anchoring and dynamics of thiolated azobenzene molecules on Au(111). *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 034707–1–034707–4.
- Tamada, K.; Nagasawa, J.; Nakanishi, F.; Abe, K.; Ishida, T.; Hara, M.; Knoll, W. Structure and Growth of Hexyl Azobenzene Thiol SAMs on Au(111). *Langmuir* **1998**, *14*, 3264–3271.
- Kumar, A. S.; Ye, T.; Takami, T.; Yu, B.-C.; Flatt, A. K.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. Reversible Photo-Switching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1644–1648.
- Tamada, K.; Akiyama, H.; Wei, T.-X. Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy: Influence of Side Chain Length and Contacting Medium. *Langmuir* **2002**, *18*, 5239–5246.
- McNellis, E. R.; Mercurio, G.; Hagen, S.; Leyssner, F.; Meyer, J.; Soubatch, S.; Wolf, M.; Reuter, K.; Tegeder, P.; Tautz, F. S. Bulky spacer groups - A valid strategy to control the coupling of functional molecules to surfaces? *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *499*, 247–249.
- Wagner, S.; Leyssner, F.; Kördel, C.; Zarwell, S.; Schmidt, R.; Weinelt, M.; Rück-Braun, K.; Wolf, M.; Tegeder, P. Reversible photoisomerization of an Azobenzene-functionalized self-assembled monolayer probed by sum-frequency generation vibrational Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6242–6248.
- Laursen, B. W.; Krebs, F. C. Synthesis Structure and Properties of Azatriangolenium Salts. *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7* (8), 1773–1783.
- Kubitschke, J.; Näther, C.; Herges, R. Synthesis of Functionalized Triazatriangulenes for Application in Photo-Switchable Self-Assembled Monolayers. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 5041–5055.
- Ulrich, S.; Jung, U.; Strunskus, T.; Schütt, C.; Bloedorn, A.; Lemke, S.; Ludwig, E.; Kipp, L.; Faupel, F.; Magnussen, O. M.; Herges, R. X-ray spectroscopy characterization of azobenzene-functionalized triazatriangulene adlayers on Au(111) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17053–17062.
- Kuhn, S.; Baisch, B.; Jung, U.; Johannsen, T.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Self-assembly of triazatriangulene-based functional adlayers on Au(111) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4481–4487.
- Lemke, S.; Ulrich, S.; Claußen, F.; Bloedorn, A.; Jung, U.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Triazatriangulene adlayers on

- Au(111): Superstructure as a function of alkyl side chain length. *Surf. Sci.* **2015**, 632, 71–76.
- (19) Valley, D. T.; Onstott, M.; Malyk, S.; Benderskii, A. V. Steric Hindrance of Photoswitching in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene and Alkane Thiols. *Langmuir* **2013**, 29, 11623–11631.
- (20) Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Han, M.; Hara, M. Photoisomerization of Sterically Hindered Azobenzenes in Self-Assembled Monolayers on Gold Surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, 49, 06GH12/1–06GH12/3.
- (21) Han, M.; Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Hara, M. Light-driven molecular switches in azobenzene self-assembled monolayers: effect of molecular structure on reversible photoisomerization and stable cis state. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3598–3600.
- (22) Wang, Z.; Nygård, A.-M.; Cook, M. J.; Russell, D. A. An Evanescent-Field-Driven Self-Assembled Molecular Photoswitch for Macrocyclic Coordination and Release. *Langmuir* **2004**, 20, 5850–5857.
- (23) Caldwell, W. B.; Campbell, D. J.; Chen, K.; Herr, B. R.; Mirkin, C. A.; Malik, A.; Durbin, M. K.; Dutta, P.; Huang, K. G. A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film of an Azobenzenealkane thiol on Au(111): Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron in-Plane X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6071–6082.
- (24) Maurer, R. J.; Reuter, K. Bistability Loss as a Key Feature in Azobenzene (Non-)Switching on Metal Surfaces. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 12009–12011.
- (25) Schmidt, R.; Hagen, S.; Brete, D.; Carley, R.; Gahl, C.; Dokic, J.; Saalfrank, P.; Hecht, S.; Tegeder, P.; Weinelt, M. On the electronic and geometrical structure of the trans- and cis-isomer of tetra-tert-butyl-azobenzene on Au(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4488–4497.
- (26) Benassi, E.; Corni, S. Quenching of the Photoisomerization of Azobenzene Self-Assembled Monolayers by the Metal Substrate. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 25906–25917.
- (27) Utecht, M.; Klamroth, T.; Saalfrank, P. Optical absorption and excitonic coupling in azobenzenes forming self-assembled monolayers: a study based on density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 21608–21614.
- (28) Freyer, W.; Schmidt, R.; Brete, D.; Gahl, C.; Weinelt, M. Switching behavior and optical absorbance of azobenzene-functionalized alkanethiols in different environments. *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, 204, 102–109.
- (29) Gahl, C.; Schmidt, R.; Brete, D.; McNellis, E.; Freyer, W.; Carley, R.; Reuter, K.; Weinelt, M. Structure and Excitonic Coupling in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Functionalized Alkanethiols. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1831–1838.
- (30) Peterlinz, K. A.; Georgiadis, R. In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir* **1996**, 12, 4731–4740.
- (31) Jung, U.; Filinova, O.; Kuhn, S.; Zargarani, D.; Bornholdt, C.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Photoswitching Behavior of Azobenzene-Containing Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Au Surfaces. *Langmuir* **2010**, 26, 13913–13923.
- (32) Müller, M.; Jung, U.; Gusak, V.; Ulrich, S.; Holz, M.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Localized Surface Plasmon Resonance Investigations of Photoswitching in Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Au. *Langmuir* **2013**, 29, 10693–10699.
- (33) Jung, U.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Studies of the molecular switching of azobenzene-functionalized platform adlayers on Au(111) by chronoamperometry. *Electrochim. Acta* **2013**, 112, 869–880.
- (34) Jacob, H.; Ulrich, S.; Jung, U.; Lemke, S.; Rusch, T.; Schütt, C.; Petersen, F.; Strunskus, T.; Magnussen, O.; Herges, R.; Tuczek, F. Monitoring the reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized molecular triazatriangulene platform on Au(111) by IRRAS. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 22643–22650.
- (35) Schmidt, R.; McNellis, E.; Freyer, W.; Brete, D.; Giesel, T.; Gahl, C.; Reuter, K.; Weinelt, M. Azobenzene-functionalized alkanethiols in self-assembled monolayers on gold. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2008**, 93, 267–275.
- (36) Castellanos, S.; Grubert, L.; Stößer, R.; Hecht, S. Diarylethene Photoswitches Featuring Tetrathiafulvalene-Containing Aryl Units. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 23529.
- (37) Garcia-Amorós, J.; Sanchez-Ferrer, A.; Massad, W. A.; Nonell, S.; Velasco, D. Kinetic study of the fast thermal cis-to-trans isomerisation of para-, ortho- and polyhydroxyazobenzenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 13238–13242.
- (38) Sortino, S.; Petralia, S.; Conoci, S.; Di Bella, S. Monitoring photoswitching of azobenzene-based self-assembled monolayers on ultrathin platinum films by UV/Vis spectroscopy in the transmission mode. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 811–813.
- (39) Han, M.; Honda, T.; Ishikawa, D.; Ito, E.; Hara, M.; Norikane, Y. Realization of highly photoresponsive azobenzene-functionalized monolayers. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 4696–4702.
- (40) Jung, U.; Baisch, B.; Kaminski, D.; Krug, K.; Elsen, A.; Weineisen, T.; Raffa, D.; Stettner, J.; Bornholdt, C.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Structure and redox behavior of azobenzene-containing monolayers on Au(111): A combined STM, X-ray reflectivity and voltammetry study. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 619–629, 152–158.
- (41) Jung, U.; Müller, M.; Fujimoto, N.; Ikeda, K.; Uosaki, K.; Cornelissen, U.; Tuczek, F.; Bornholdt, C.; Zargarani, D.; Herges, R.; Magnussen, O. Gap-mode SERS studies of azobenzene-containing self-assembled monolayers on Au(111). *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 341, 366–375.
- (42) Freyer, W.; Brete, D.; Schmidt, R.; Gahl, C.; Carley, R.; Weinelt, M. Switching Behavior and optical absorbance of azobenzene-functionalized alkanethiols in different environments. *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, 204, 102–109.
- (43) Kubitschke, J. Schaltbare Moleküle auf Oberflächen - das Plattform Konzept Ph.D. Thesis, Kiel University, 2010.
- (44) Jung, U.; Kuhn, S.; Cornelissen, U.; Tuczek, F.; Strunskus, T.; Zaporozhchenko, V.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. Azobenzene-Containing Triazatriangulene Adlayers on Au(111): Structural and Spectroscopic Characterization. *Langmuir* **2011**, 27, 5899–5908.
- (45) Krekieleh, N. R.; Ulrich, S.; Herges, R.; Magnussen, O. M. Manuscript in preparation. *in preparation*.
- (46) Moldt, T.; Brete, D.; Przyrembel, D.; Das, S.; Goldman, J. R.; Kundu, P. K.; Gahl, C.; Klajn, R.; Weinelt, M. Tailoring the Properties of Surface-Immobilized Azobenzenes by Monolayer Dilution and Surface Curvature. *Langmuir* **2015**, 31, 1048–1057.
- (47) Evans, S. D.; Johnson, S. R.; Ringsdorf, H.; Williams, L. M.; Wolf, H. Photoswitching of Azobenzene Derivatives Formed on Planar and Colloidal Gold Surfaces. *Langmuir* **1998**, 14, 6436–6440.
- (48) Cook, M. J.; Nygård, A.-M.; Wang, Z.; Russell, D. A. An evanescent field driven mono-molecular layer photoswitch: coordination and release of metallated macrocycles. *Chem. Commun.* **2002**, 1056–1057.
- (49) Schwartz, D. K. Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 107–137.
- (50) Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. The Excitation Model in Molecular Spectroscopy Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371–392.
- (51) Tegeder, P. Optically and thermal induced molecular switching processes at metal surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, 24, 394001.
- (52) Tellkamp, T. Synthese neuer Photoschalter zur Funktionalisierung von Triazatriangulenen auf Goldoberflächen Ph.D. Thesis, Kiel University, 2014.
- (53) Baisch, B.; Jung, U.; Magnussen, O. M.; Nicolas, C.; Lacour, J.; Kubitschke, J.; Herges, R. Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces: The Platform Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (2), 442–443.

6.2 UV/Vis-Spektroskopie auf Quarzoberflächen

Die Übertragung des Plattform-Konzeptes von Au(111) auf Quarzoberflächen bietet einige Vorteile. Beispielsweise wird die UV/Vis-Spektroskopie in Transmission als Oberflächenanalytik-Methode vollständig zugänglich. Die Veröffentlichung über Thiole und Azo-TATA-Plattformen auf 10 nm dicken Goldfilmen zeigt, dass UV/Vis-Messungen auch auf Au(111)-Oberflächen quantitativ ausgewertet werden können.^[133] Allerdings sind die Streueffekte, die durch den Goldfilm hervorgerufen werden, störend und erschweren eine direkte Auswertung. Weitere Untersuchungen zeigten, dass Monolagen des TATA-Kations nicht stabil auf dieser Art Oberfläche vorliegen. Die Intensität der Absorption nimmt mit der Zeit stark ab, sodass keine quantitativ auswertbaren Messungen möglich waren. Auf Quarz hingegen sind die Streueffekte minimiert und die Monolagen der verschiedenen Moleküle über den nötigen Zeitbereich wesentlich stabiler.

Die UV/Vis-Messungen auf Oberflächen und die Präparation der Quarzoberflächen wurden im AK Magnussen, IEAP Kiel, von Nicolai Krekieleh durchgeführt. Die Auswertung, Darstellung und Interpretation der Spektren waren jedoch Bestandteil dieser Arbeit. Alle im Folgenden gezeigten UV/Vis-Spektren sind Differenz-Spektren aus der jeweiligen Messung und dem entsprechenden blanken Substrat. Außerdem wurde ein linearer Untergrund abgezogen und durch Lampenwechsel bedingte Sprünge im Spektrum entfernt. Für die Auswertung der Bedeckung können verschiedene Methoden verwendet werden. Zum einen können die Absorptionsmaxima verwendet werden und zum anderen die Peakflächen der Absorptionsbanden. Außerdem kann der Untergrund bei der Auftragung der Absorption gegen die Wellenlänge λ bestimmt und abgezogen werden oder bei Auftragung der Absorption gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Im Folgenden wurden alle vier Auswertungsmöglichkeiten für alle beobachteten Absorptionsbanden angewendet und beispielhaft für die TATA-Monolage angegeben und diskutiert. Bei allen nachfolgenden Angaben werden nur noch die Mittelwerte verwendet.

Durch fehlende Kenntnis über die Anordnung und Orientierung der Moleküle auf der Quarzoberfläche wird auf eine Korrektur der Daten bezüglich der Orientierung zum eingestrahlten Licht und somit variierender Absorption verzichtet. Sollte die

6 UV/Vis-Spektroskopie auf Oberflächen

Plattform, wie auf Gold, nahezu planar auf der Oberfläche angeordnet sein, so wäre das Übergangsdipolmoment ebenfalls parallel zur Oberfläche. Bei Transmissionsmessungen in einem Winkel von 90° zur Oberfläche ist dann der elektrische Feldvektor des Lichtes und das Übergangsdipolmoment des Moleküls nahezu parallel und somit die Absorption annähernd maximal. In Lösung hingegen ist die Orientierung der Moleküle isotrop und somit müsste die Absorption der Lösung mit einem Korrekturfaktor größer eins multipliziert werden. Durch diese Korrektur wird die Absorption der Lösung intensiver und die berechnete Bedeckung der Oberfläche würde noch geringer ausfallen. Allerdings kann, wie anfangs erwähnt, keine Aussage über die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche getroffen werden und aus diesem Grund ist eine Orientierungskorrektur nicht weiter berücksichtigt worden.

In Abbildung 47(a) ist das UV/Vis-Spektrum einer TATA-Lösung in Dichlormethan und in Abbildung 47(b) eine TATA-Monolage auf Quarz gezeigt. Die Spektren der Lösung und der Monolage sind in guter Übereinstimmung. Sie weisen die gleichen Absorptionsbanden mit ähnlichen Intensitäts-Verhältnissen zueinander auf. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist beim UV/Vis-Spektrum auf der Oberfläche aufgrund der geringeren Konzentration schlechter als in Lösung.

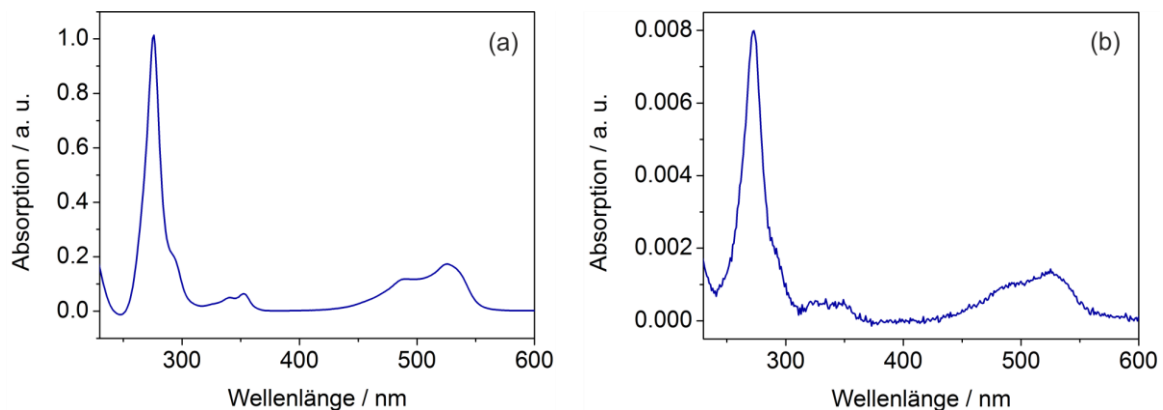


Abbildung 47: UV/Vis-Spektren von OctylTATA (a) in ~80 mM Dichlormethan-Lösung und (b) als Monolage auf einer Quarzoberfläche.

Die verschieden ausgewerteten Belegungsdichten sind in Tabelle 1 dargestellt. Auffällig ist, dass die Bedeckungen, die aus den Flächen berechnet wurden, etwas höher sind als die aus den Intensitäten der Absorptionsbanden. Bei welcher

6 UV/Vis-Spektroskopie auf Oberflächen

Auftragung (Absorption gegen Wellenlänge oder Wellenzahl) die Untergrundkorrektur vorgenommen wird, scheint dagegen kaum Einfluss auf die errechnete Bedeckung zu haben.

Tabelle 1: Errechnete Bedeckungen bei verschiedenen Methoden der Auswertung einer OctylTATA-Monolage auf Quarz.

Bereich / nm	$\lambda(I_{\text{Max}}) / \text{nm}$	$I_{\text{max}} (\lambda)$	Moleküle /nm ² $I_{\text{max}} (\lambda)$	Fläche λ	Moleküle /nm ² Fläche λ	$I_{\text{max}} (1/\lambda)$	Moleküle /nm ² $I_{\text{max}} (1/\lambda)$	Fläche $1/\lambda$	Moleküle /nm ² Fläche $1/\lambda$	Moleküle /nm ² Mittelwert
250-312	273	0.0080	0.19	0.1930	0.25	0.0077	0.19	2.396E-06	0.24	0.22
318-370	347	0.0005	0.18	0.0183	0.25	0.0005	0.19	1.405E-07	0.23	0.21
425-600	525	0.0014	0.19	0.1009	0.22	0.0014	0.20	4.308E-07	0.24	0.21

Die π - π^* -Bande mit einem Maximum bei 273 nm ist die intensivste und liegt in einem Verhältnis von ungefähr 16 : 1 zur nächsten Absorptionsbande bei 347 nm vor. Diese Absorptionsbande ist bereits in Lösung intensitätsschwach und auf der Oberfläche noch geringer ausgeprägt. Somit ist die Intensität oder auch die Fläche der Bande stark abhängig vom Signal-Rausch-Verhältnis und der Untergrundkorrektur. In der gezeigten Probe (Tabelle 1, Abbildung 47) stimmen die Werte mit den anderen Banden gut überein, allerdings gibt es einige Proben, bei denen diese Bande sich wesentlich von den anderen unterscheidet. Die Absorptionsbande mit einem Maximum bei 525 nm ist charakteristisch für das TATA-Kation und liefert stets übereinstimmende Bedeckungen mit der Absorption bei 273 nm. Somit wird, wenn nicht anders vermerkt, für die Angabe der Bedeckung der TATA-Monolagen der Mittelwert der Intensitäten und der Flächen der Banden bei 273 und 525 nm angegeben. Die Oberflächenbelegung der OctylTATA-Monolagen variiert je nach Präparationsbedingung und kann eine Bedeckung bis zu 0.22 nm⁻² erreichen. Höhere Bedeckungen wurden auch beobachtet, jedoch handelte es sich dabei wahrscheinlich um Multilagen, da weiteres Spülen ausreicht, um schließlich bei einer Belegung von ungefähr 0.2 nm⁻² zu stagnieren.

Die Absorptionsbande, die sich in Lösung bei ungefähr 276 nm befindet, scheint auf der Oberfläche leicht hypsochrom verschoben zu sein und befindet sich dort bei 273 nm. Auch die Absorptionsbanden bei 352 nm und 526 nm in Lösung sind auf der Oberfläche hypsochrom verschoben und liegen bei 347 nm und 525 nm. Diese Blauverschiebung ist deutlich geringer als die bei UV/Vis-Untersuchungen an Azobiphenyl-TATA-Monolagen auf dünnen Goldfilmen.^[133] Dort resultiert die Verschiebung aus den wechselwirkenden, parallel zueinander angeordneten

Übergangsdipolmomente der benachbarten Moleküle bzw. Azobenzolgruppen. Das Übergangsdipolmoment einer kationischen TATA-Plattform wurde mittels DFT-Rechnungen bestimmt und liegt in der Molekülebene. Sind die TATA-Plattformen planar auf der Oberfläche angeordnet, so müsste sich durch die Wechselwirkungen der Übergangsdipolmomente vielmehr eine Rotverschiebung ergeben.^[134] Allerdings sind die Belegungsdichten der TATA-Plattformen auf der Oberfläche so gering, dass die Verschiebung durch die Wechselwirkungen der Übergangsdipolmomente miteinander irrelevant sein könnte. Somit ist ein direkter Vergleich von azobenzol-funktionalisierten TATA-Plattformen auf dünnen Goldfilmen und TATA-Kationen auf Quarz nicht möglich, da es sich um verschiedene Oberflächen, Moleküle und Oberflächenbelegungen handelt. Eine weitere Ursache für eine Verschiebung der Absorptionsmaxima können Wechselwirkungen zwischen Substrat und adsorbierten Molekülen sein. Um weiterführende Aussagen treffen zu können, müssten zusätzliche Untersuchungen aufklären, welche Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen, welche lateralen Parameter und welche Adsorptionsgeometrien vorliegen.

Plattformen mit Hydroxylgruppen an den Seitenketten können nicht nur auf der Oberfläche physisorbieren, sondern auch durch Chemisorption adsorbieren. Im Optimalfall findet zuerst eine Physisorption bis zu einer idealen Monolagebedeckung statt und beim Erhitzen auf ca. 200 °C bilden sich durch Dehydratisierung kovalente Bindungen zwischen Substrat und adsorbierten Molekülen aus. In Abbildung 48 ist dieser Prozess schematisch dargestellt.

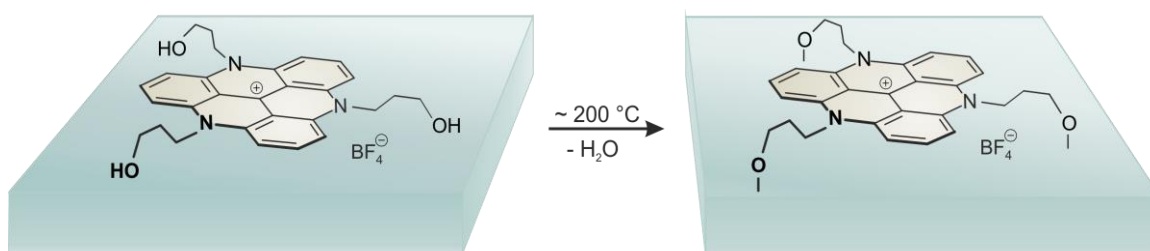


Abbildung 48: Schematische Darstellung einer physisorbierten PropanolTATA-Plattform (*links*) und nach Behandlung mit einer Temperatur von ungefähr 200 °C über Chemisorption (Ausbildung von Si-O-Bindungen) adsorbierte PropanolTATA-Plattform (*rechts*) auf Quarz.

Diese Art der Oberflächenpräparation vereint die Vorteile beider Präparationsarten. Zu Beginn sind die Moleküle physisorbiert und besitzen damit eine hohe Oberflächenmobilität, um ideale Monolagen auszubilden. Diese möglicherweise „perfekten“ Monolagen mit hohen Belegungsdichten können nun erhitzt werden und bilden dadurch kovalente Bindungen zum Substrat aus. Hierdurch sind die Moleküle jetzt fest an die Oberfläche gebunden und werden nicht versehentlich wieder entfernt, z.B. durch Spülen der Oberflächen zur Reinigung von unerwünschten Coadsorbaten.

In Abbildung 49 sind die UV/Vis-Spektren von PropanolTATA in Lösung (a) und als chemisorbierte Monolage auf Quarz (b) zu sehen. Auch hier sind beide Spektren bzw. Lage und Form der Absorptionsbanden in guter Übereinstimmung. Im Vergleich lässt sich tendenziell eine geringe Blauverschiebung bei den Molekülen auf der Oberfläche feststellen, ähnlich wie bei den OctylTATA-Adsorbatschichten. Allerdings sind die verschiedenen Monolagen, anders als bei OctylTATA, nicht so konstant in der Lage der Banden. So variiert das Maximum der π - π^* -Bande zwischen 271 und 274 nm, die Absorptionsbande, die für das Kation charakteristisch ist, variiert sogar in einem Bereich von ± 5 nm. Auch die physisorbierten Monolagen der PropanolTATA-Plattform variieren in der Lage der Absorptionsbanden und den Belegungsdichten. Die UV/Vis-Spektren vor und nach dem Erhitzen weisen vereinzelt eine geringe hypsochrome Verschiebung auf. Diese Unterschiede liegen innerhalb der beobachteten Schwankungen dieser Monolagen. Die variierenden Verschiebungen konnten keiner Regelmäßigkeit, wie z.B. dem Bedeckungsgrad oder bestimmten Präparationsbedingungen, zugeordnet werden. Möglicherweise hängt sie bei den geheizten Proben damit zusammen, wie hoch der kovalent gebundene Anteil der Moleküle ist und ob pro Plattform wirklich drei kovalente Bindungen zum Substrat vorliegen. Es wäre auch denkbar, dass die Moleküle verkippt auf der Oberfläche angeordnet sind, sodass ein oder zwei Seitenketten in die Luft ragen. Die Untersuchungen der lateralen Anordnung und der Orientierung der PropanolTATA-Plattformen auf dem Quarzsubstrat stehen noch aus.

6 UV/Vis-Spektroskopie auf Oberflächen

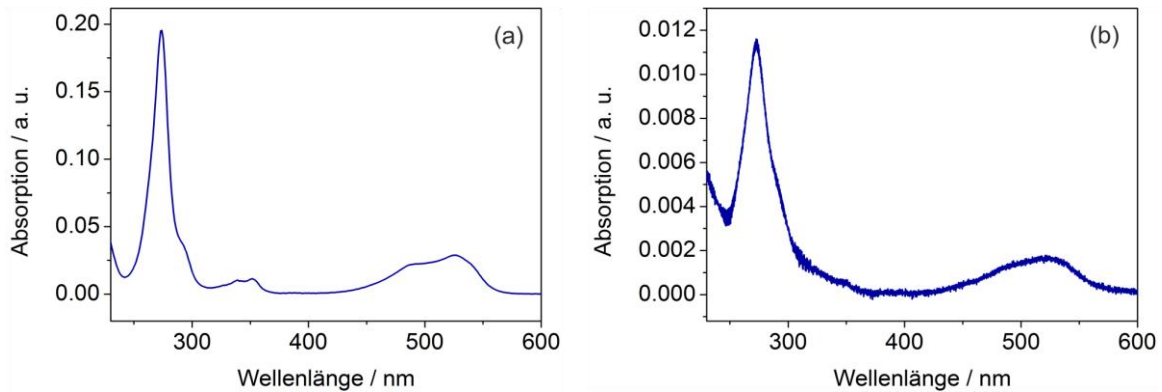


Abbildung 49: UV/Vis-Spektren von PropanolTATA (a) in ~19 mM Ethanol-Lösung und (b) als chemisorbierte Monolage auf einer Quarzoberfläche.

Die Präparation wurde aus Ethanol und aus Wasser durchgeführt und die Belegungsdichten sind bei der Präparation aus Wasser deutlich höher als aus Ethanol. Möglicherweise lassen sich die an Quarz physisorbierten Wassermoleküle einfacher durch PropanolTATA verdrängen als physisorbierte Ethanol-Moleküle. Die Belegungsdichten der aus Wasser präparierten PropanolTATA-Monolagen sind deutlich höher als bei den OctylTATA-Adsorbatschichten und die geheizten Proben ab einer bestimmten Oberflächenkonzentration resistenter gegenüber Spülvorgängen mit verschiedenen Lösungsmitteln. Hier stagniert die Oberflächenkonzentration bei durchschnittlich 0.35 nm^{-2} (aus Wasser präpariert), sodass bei dieser Bedeckung von einer Monolage ausgegangen wird.

Bei beiden TATA-Derivaten ist die für das Kation charakteristische Absorptionsbande um 525 nm deutlich zu erkennen und liefert für die Bedeckung äquivalente Ergebnisse wie die Bande bei 273 nm. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Moleküle auf Quarz, im Gegensatz zum Gold, vollständig als Kation vorliegen und keine Ladungskompensation mit der Oberfläche stattfindet. Quarzoberflächen sind als nicht-metallische Oberflächen auch nicht in dem Maße wie Gold in der Lage, Ladungen zu kompensieren, allerdings könnte eine Ladungskompensation in Form einer kovalenten Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und einer Hydroxidgruppe der Oberfläche stattfinden. In Lösung würde diese Reaktion aufgrund des hohen $\text{pK}_{\text{R}+}$ -Wertes von TATA-Derivaten nicht stattfinden (siehe Kapitel 3.2), aber diverse Oberflächeneffekte könnten solch eine Reaktion begünstigen. Eine Abschwächung der positiven Ladung durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche wäre ebenfalls möglich. In diesem Fall

können die UV/Vis-Spektren, wie bereits diskutiert, deutlich belegen, dass die kationische Ladung auf der Quarzoberfläche vollständig vorhanden ist. Das Vorliegen der Plattform als Kation auf der Oberfläche ist von großem Interesse für zukünftige Anwendungen, wie z.B. Oberflächensynthesen (siehe Kapitel 10), wofür das reaktive Zentrum benötigt wird.

Verschiedene azobenzol-funktionalisierte TATA-Derivate wurden ebenfalls auf Quarzoberflächen adsorbiert und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 50 sind die UV/Vis-Spektren des *trans*- und *cis*-Isomers von Azobiphenyl-TATA in Lösung (a) und einer Monolage auf Quarz (b) dargestellt.

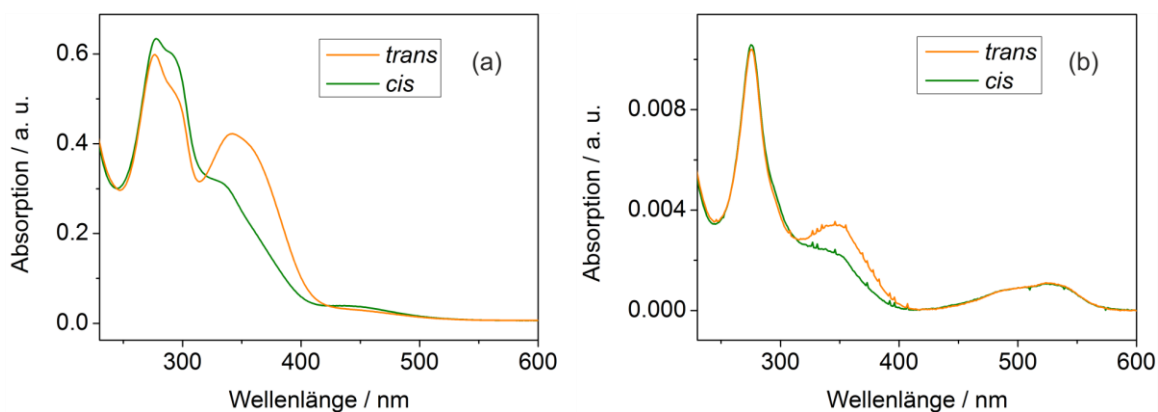


Abbildung 50: UV/Vis-Spektren von Azobiphenyl-TATA in *trans*- und *cis*-Konfiguration (a) in ~102 mM Dichlormethan-Lösung und (b) als Monolage auf einer Quarzoberfläche. Belichtet wurde jeweils für 5 min mit 365 nm für das *cis*-Isomer und 420 nm für das *trans*-Isomer.

Betrachtet man das UV/Vis-Spektrum in Lösung (Abbildung 50(a)), so fällt die π - π^* -Bande mit einem Maximum bei 276 nm auf, die auch in der TATA-Plattform ohne Aufbau vorhanden ist. Hier ist aber die Schulter ausgeprägter und die Absorptionsbande ist verbreitert. Eine weitere π - π^* -Bande mit einem Maximum bei 346 nm kann dem Azobenzol zugeordnet werden. Auch die n - π^* -Bande des Azobenzols bei 445 nm kann beobachtet werden. Durch Belichten der Azobiphenyl-TATA-Lösung mit einer Wellenlänge von 365 nm schaltet das Molekül in die *cis*-Konfiguration, was eine sichtliche Intensitätsänderung der UV/Vis-Banden bewirkt. Die erste π - π^* -Bande (276 nm) nimmt geringfügig an Intensität zu, wohingegen die zweite π - π^* -Bande (346 nm), charakteristisch für Azobenzole, deutlich an Intensität verliert. Ebenfalls charakteristisch für Azobenzole ist die Intensitätszunahme der n - π^* -Bande (445 nm). Abbildung 50(b)

zeigt die UV/Vis-Spektren des Azobiphenyl-TATA-Moleküls auf einer Quarzoberfläche. Besonders auffällig ist das Vorhandensein des π - π^* -Übergangs bei 525 nm, der charakteristisch für das Kation ist. Bei einer intakten Azo-TATA-Plattform in Lösung ist diese Bande nicht zu beobachten. Auch NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen nur intakte Azo-TATA-Plattformen in Lösung. Möglicherweise ist die Konzentration an defunktionalisierter Plattform unterhalb der Nachweisgrenze beider Methoden und TATA-Kationen werden schneller bzw. bevorzugt adsorbiert, sodass im UV/Vis-Spektrum der Adsorbatschicht ein so großer Anteil Kation zu sehen ist. Alternativ könnte der Adsorptionsprozess selbst zumindest teilweise zu einer Spaltung der Moleküle führen. Das Verhältnis von intakter Azobiphenyl-TATA zu TATA-Kation auf Quarz beträgt 1 : 0.65. Hier ist der Anteil an intaktem Molekül größer als bei allen anderen vermessenen Azo-TATA-Plattformen. $\text{CF}_3\text{Azo-TATA}$, $\text{CH}_3\text{Azo-TATA}$, CNAzo-TATA und Azo-TATA liefern einen wesentlich höheren Anteil an TATA-Kation und zumeist keinen Anteil an intaktem Molekül. Die Wahl des Lösungsmittels und die Präparationszeit scheinen auf die Verhältnisse keinen Einfluss zu nehmen. Somit wird vermutet, dass der Grund für die Spaltung der Moleküle an Wechselwirkungen zwischen dem jeweiligen Molekül und der Oberfläche bei dem Adsorptionsprozess liegt.

Insgesamt wird eine Oberflächenbelegung von 0.38 nm^{-2} erreicht (0.15 nm^{-2} TATA-Kation und 0.23 nm^{-2} Azobiphenyl-TATA). Beleuchten der Oberfläche mit Licht der Wellenlängen 365 und 450 nm führt auch hier zu einer *cis-trans*-Isomerisierung des Moleküls. In Abbildung 50(b) kann die Abnahme der π - π^* -Bande mit einem Maximum bei 346 nm beobachtet werden. Die n - π^* -Bande hingegen ist aufgrund der geringen Oberflächenkonzentration nicht mehr zu erkennen.

6 UV/Vis-Spektroskopie auf Oberflächen

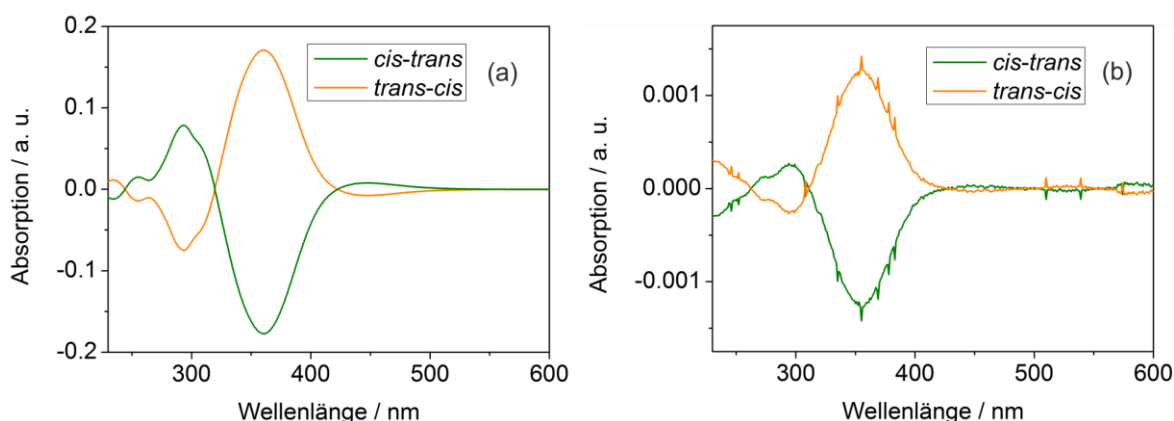


Abbildung 51: UV/Vis-Spektren von Azobiphenyl-TATA als Differenz-Spektren von *trans*- und *cis*-Konfiguration (a) in ~102 mM Dichlormethan-Lösung und (b) als Monolage auf einer Quarzoberfläche. Belichtet wurde jeweils für 5 min mit 365 nm für das *cis*-Isomer und 420 nm für das *trans*-Isomer.

Differenz-Spektren der *trans*- und *cis*-UV/Vis-Spektren können auch geringe Unterschiede visualisieren. So sind in Abbildung 51 die Differenz-Spektren in Lösung (a) und auf Quarz (b) abgebildet. In beiden Spektren wird der Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-UV/Vis-Spektrum deutlich. Die größte Änderung findet bei 355 nm statt und gehört zu der π - π^* -Bande des Azobenzols, die n - π^* -Bande mit größter Änderung bei 455 nm kann mit dieser Darstellungsweise auch auf der Oberfläche visualisiert werden.

Die Berechnung der Oberflächenbelegung erfolgte wie zu Beginn von Kapitel 6 beschrieben. Hierzu wurden die Flächen und die Intensitätsmaxima aller Banden der *trans*-, der *cis*- und der Differenz-Spektren (*cis-trans* und *trans-cis*) verwendet. Alle lieferten identische Werte. Somit kann angenommen werden, dass alle Moleküle, die sich auf der Oberfläche befinden und die dazu chemisch in der Lage sind, auch eine *cis-trans*-Isomerisierung eingehen. Die Halbwertszeit für die thermische Rückrelaxation kann hier nur grob abgeschätzt und nicht über die Steigung der Auftragung ($\ln(A)$ gegen t) exakt berechnet werden. Grund hierfür ist, dass die Monolagen in der benötigten Zeitspanne nicht die nötige Stabilität aufweisen. In Abbildung 52(a) ist ein Schalten des Azobenzols bei Belichtung durch die Veränderung der π - π^* -Bande bei ungefähr 345 nm deutlich zu erkennen. Die Rückrelaxation wurde verfolgt, indem alle 7 Minuten ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen wurde, zur verbesserten Übersicht werden hier nur drei Spektren gezeigt. Auch nach 20 Stunden ist noch eine Intensitätszunahme der π - π^* -Bande bei 346 nm zu beobachten, somit ist noch *cis*-Isomer vorhanden. Schätzt man die

Konzentration des *cis*-Isomers nach 1200 Minuten auf 10 %, so erhält man eine Halbwertszeit von 365 Minuten. Geht man von einer noch vorhandenen Konzentration des *cis*-Isomers von 1 % aus, so erhält man eine Halbwertszeit von 183 Minuten. Dementsprechend wird die Halbwertszeit höher als 3 bis 6 Stunden liegen. Dieser Wert ist wesentlich höher als die Halbwertszeit von Azo-TATA-Molekülen auf dicken Goldfilmen ($\text{CH}_3\text{OAzO-TATA}$ per PM-IRRAS $t_{1/2} = 42 \text{ s}^{[131]}$), aber auch noch geringer als in Lösung (Azobiphenyl-TATA in Toluol, $t_{1/2} = 3278 \text{ min}^{[38]}$). UV/Vis-Messungen von Azobiphenyl-TATA-Monolagen auf 10 nm dicken Goldfilmen liefern Halbwertszeiten in derselben Größenordnung^[133] wie die Messungen auf Quarzoberflächen.

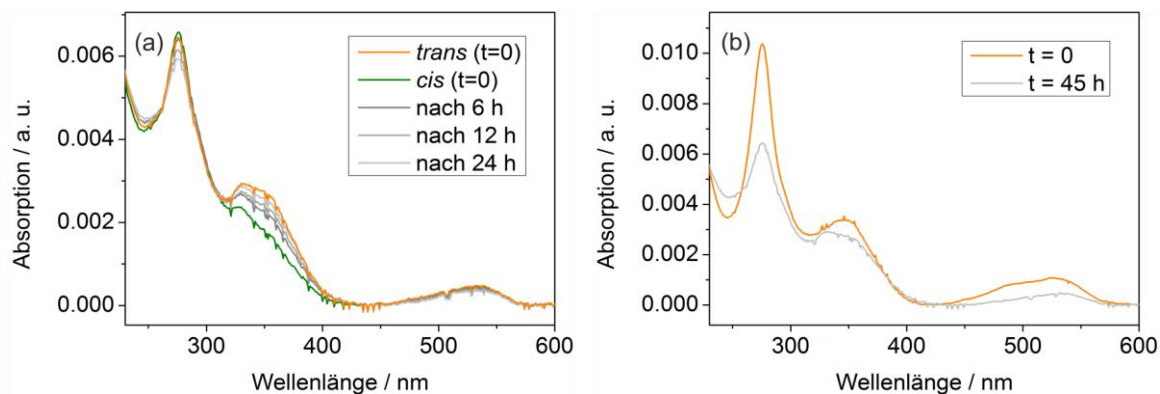


Abbildung 52: *Cis*-, *trans*-UV/Vis-Spektren und thermische Rückrelaxation von *cis*-Azobiphenyl-TATA auf Quarz (a) und der Zerfall der Monolage mit der Zeit (b).

In Abbildung 52(b) ist der Intensitätsverlust der Absorptionsbanden der Monolage mit der Zeit dargestellt. Beide Spektren wurden nach Belichtung mit 450 nm aufgenommen. Die verschiedenen π - π^* -Banden verlieren prozentual zum Zeitpunkt $t=0$ unterschiedlich an Intensität, was in Anbetracht des Vorhandenseins zweier Spezies (Azobiphenyl-TATA und TATA) denkbar ist. Der Mischpeak bei 276 nm wird dabei nicht berücksichtigt, da dieser bei beiden Spezies unterschiedlich ausgeprägt ist. Die Absorptionsbande bei 345 nm wird allein dem Azobiphenyl-TATA-Molekül zugeordnet und verliert nach 45 Stunden 15 %, die Bande bei 525 nm wird allein vom TATA-Kation hervorgerufen und verliert 60 % an Intensität. Dieser Intensitätsverlust kann Folge eines Zerfalls, einer Desorption, einer Umorientierung oder einer Verschmutzung sein und ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Bei Messungen direkt nach Präparation der Moleküle innerhalb weniger Stunden ist der Intensitätsverlust jedoch vernachlässigbar.

7 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Die IRRAS-Spektroskopie ist eine Erweiterung der gängigen Infrarot-Spektroskopie für die reflektierende Substrate benötigt werden. Unter streifendem Einfall wird Licht des infraroten Bereichs an einer Metalloberfläche reflektiert und der IR-Strahl um den Beitrag abgeschwächt, den die Adsorbatschicht absorbiert. Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Methode wird vermehrt die Polarisations-Modulations-Technik (PM) verwendet. Hier werden Spektren mit Licht mit s- und p-Polarisation (Abbildung 53) aufgenommen, wobei ausgenutzt wird, dass Adsorbate im Bereich von wenigen Monolage nur mit p-polarisiertem Licht wechselwirken. Durch die Bildung von Differenzspektren aus s- und p- Polarisation werden störende Signale der Oberfläche oder der Atmosphäre, wie Wasser oder Kohlenstoffdioxid eliminiert.^[135–137]

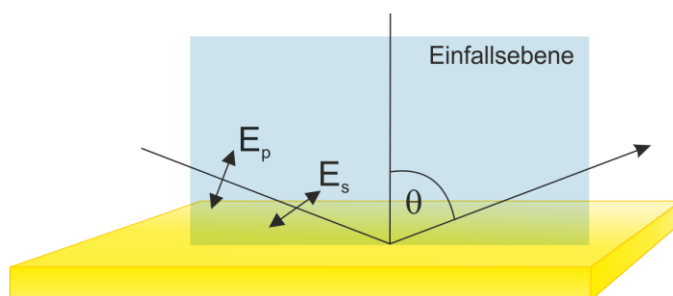


Abbildung 53: Schematische Darstellung einer Metalloberfläche mit auftreffendem und reflektiertem Lichtstrahl mit dem Einfallswinkel θ . E_p und E_s bezeichnen die elektrischen Feldvektoren für parallel und senkrecht polarisiertes Licht.

Die Spektren liefern Aussagen über die Zusammensetzung und die Orientierung der Probe auf der Oberfläche.^[136;138;139] Die Analyse der Orientierung von Adsorbatschichten ist aufgrund der Auswahlregeln auf Metalloberflächen möglich. Im IRRAS-Spektrum sind nur diejenigen Molekülschwingungen zu beobachten, die ein Übergangsdipolmoment senkrecht zur Oberfläche, bzw. parallel zur Oberflächennormale besitzen. Nur diese Felder können konstruktiv mit denen der p-polarisierten IR-Strahlung wechselwirken.

Monitoring the reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized molecular triazatriangulene platform on Au(111) by IRRAS

H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Lemke, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen,
T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges und F. Tuczek

Phys. Chem. Chem. Phys. **2014**, 16, 22643-22650.

DOI: 10.1039/c4cp03438d

Eigenanteil: Synthese und vollständige Charakterisierung der Moleküle, Charakterisierung der Photoschaltung mittels NMR und UV/Vis in Lösung, XPS-Messung und -Darstellung, Präparation der Monolagen für IRRAS-Messungen, Anteil am Schreiben des Manuskripts.

Kurzdarstellung der Publikation

Lichtinduzierte Konformationsänderungen an Azobenzol-TATA-Derivaten in Lösung sind weitreichend mittels NMR- und UV-Spektroskopie untersucht worden.^[38;39;140] Schalten von Azobenzol-TATA in Monolagen auf dicken Au(111) Filmen oder Einkristallen konnte bisher nur mittels Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) und über elektrochemische Methoden verfolgt werden.^[43] Diese Messungen sind nass-chemisch und finden unter extremen Bedingungen (z.B. pH = 1) statt, die beispielweise großen Einfluss auf den Mechanismus und die Halbwertszeiten haben könnten. Somit wurde eine „trockene“ Methode benötigt, mit der die *cis-trans*-Isomerisierung verfolgt werden konnte. In der folgenden Publikation wurde Azobenzol-TATA mit einer Methoxy-Gruppe in *para*-Position zum Azobenzol verwendet. Dieses wurde in Lösung per NMR- und UV/Vis-Spektroskopie wie auch als Monolage auf Au(111) mittels IRRAS und PM-IRRAS untersucht. Die C-O Streckschwingung zwischen Phenylring des Azobenzols und der Methoxy-Gruppe verläuft senkrecht zur Oberfläche und kann somit mittels IRRAS detektiert werden. Bestrahlt man nun mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm, schaltet das Azobenzol in die *cis*-Konfiguration und die Bande wird stark abgeschwächt. Bei zeitabhängigen Messungen dieser Bande konnte die Halbwertszeit der thermischen Rückrelaxation der Methoxyazo-TATA-Plattform auf der Au(111)-Oberfläche bestimmt werden (42 s). Dieser Wert stimmt auch mit den nass-chemischen Messmethoden überein.^[43] In Toluol bei 20 °C weist das Molekül eine Halbwertszeit für die thermische Rückrelaxation von 920 min auf. Der Einfluss der Goldoberfläche auf das durchkonjugierte System scheint somit sehr groß zu sein.



PCCP

PAPER

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2014, 16, 22643

Monitoring the reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized molecular triazatriangulene platform on Au(111) by IRRAS†

Hanne Jacob,^a Sandra Ulrich,^b Ulrich Jung,^c Sonja Lemke,^c Talina Rusch,^c
Christian Schütt,^b Finn Petersen,^a Thomas Strunskus,^d Olaf Magnussen,^c
Rainer Herges^{*b} and Felix Tuczek^{*a}

Spectroscopic evidence of a reversible, photoinduced *trans* ↔ *cis* photoisomerization is provided for an azobenzene-functionalized triazatriangulene (TATA) platform on Au(111). As shown by scanning tunneling microscopy (STM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), these molecules form a well-ordered self-assembled monolayer (SAM) on Au(111). The surface-adsorbed azo-TATA platforms are also investigated by infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS); a methoxy marker group at the upper phenyl ring of the azo moiety is employed to monitor the switching state. The IRRAS data are analyzed by comparison with theoretical and transmission IR spectra as well as bulk and surface-enhanced Raman spectroscopic (SERS) data. IRRAS shows that the methoxy group is oriented perpendicular to the surface in *trans*- and tilted with respect to the surface normal in *cis*-configuration. This indicates that the photoswitching capability of the azobenzene moieties is retained on the gold surface. The lifetime of the *cis*-configuration is, however, reduced by a factor of $\sim 10^3$ with respect to the homogeneous solution.

Received 4th August 2014,
Accepted 17th September 2014

DOI: 10.1039/c4cp03438d

www.rsc.org/pccp

Introduction

The functionalization of surfaces with monolayers of switchable molecules is both of fundamental importance and of significant interest with respect to applications as in data storage, sensors, and molecular electronics.^{1,2} While azobenzenes are a class of well investigated molecular switches exhibiting reversible *cis*–*trans* photoisomerization in homogeneous solution,^{3,4} switching of these molecules in monolayers on metal surfaces is more intricate. The main problems that arise are as follows: (i) azobenzene-modified alkythiols form highly-packed monolayers, therefore the switching process may be sterically hindered;⁵ (ii) electronic coupling to the metal surface can efficiently quench the excited state;^{6–9} the lifetime of the photo-switched isomer thus may be short and the quantum yield of isomerization may be small. Triazatriangulene (TATA) platforms, in contrast, both reduce the

electronic coupling with the surface and control the distance of the switchable units from each other as a function of the size of the side chains at the platforms.¹⁰ Moreover, the bare TATA cation as well as the azobenzene-functionalized TATA molecules form well-ordered and stable hexagonal monolayers on Au(111) surfaces with commensurate lattice constants.¹¹ The “platform approach” is thus a suitable method to prepare self-assembled monolayers of functional molecules on, e.g., gold with control of intermolecular distances (Fig. 1).

Here we present spectroscopic proof that our approach allows the deposition of well-defined SAMs of azobenzenes on Au(111) that retain their photoswitching capability. In previous publications we investigated the switching behaviour of functionalized

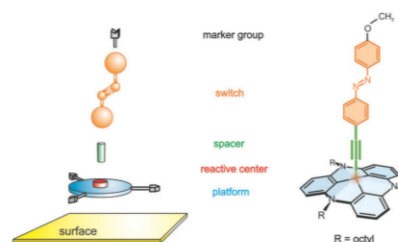


Fig. 1 The platform approach: general scheme (left), methoxy-azo-TATA (right).

^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel, Germany. E-mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de

^b Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany. E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

^c Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Leibnizstraße 11-19, 24118 Kiel, Germany

^d Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kaiserstraße 2, 24143 Kiel, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4cp03438d

TATA molecules on gold surfaces by means of electrochemistry and surface plasmon spectroscopy.^{12,13} Whereas the half-life of the thermal back-isomerization of the azobenzene unit from *cis* to *trans* is about 20 hours in solution, cyclic voltammetric measurements on the surface indicated half-lives that are shorter by 4–5 orders of magnitude. As a possible explanation for this finding an influence of the surface on the switching process was invoked.¹² To further address this issue, we synthesized (*E*)-12c-[4-(4-methoxyphenyldiazenyl)-phenyl]ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulene ("methoxy-azo-TATA"), an azobenzene-TATA with a methoxy group in the *para* position to the azobenzene unit.¹⁴ Herein this molecule is investigated in solution by NMR and UV/Vis spectroscopy as well as adsorbed on a gold surface by STM, XPS and (PM-) IRRAS. The methoxy group is used as a spectroscopic marker to monitor the switching process on the Au surface. Based on an upright position of the azo group and the surface selection rule, the C_(phenyl)–O stretching vibration in the IRRAS experiment exhibits a higher intensity in the *trans* as compared to the *cis* configuration of the azo group. The implications of our findings on the preparation of switchable monolayers on surfaces based on the platform concept are discussed.

Results and analysis

The switching behaviour of (*E*)-12c-[4-(4-methoxyphenyldiazenyl)-phenyl]ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulene ("methoxy-azo-TATA") was first investigated by UV/Vis- and NMR spectroscopy in solution. Upon irradiation with UV light (365 nm) the *trans* isomer switches to the *cis* isomer.

This can be monitored in the UV/Vis spectra by a decreasing intensity of the $\pi \rightarrow \pi^*$ band at 333 nm and 368 nm and an increasing intensity of the $n \rightarrow \pi^*$ band at 451 nm (Fig. 2). Furthermore, new sets of signals appear in the NMR spectra, which can be assigned to the *cis* isomer (Fig. 3).

Reisomerization from *cis* to *trans* either occurs thermally or can be initiated by irradiation with blue light (440 nm); this process has also been followed by UV/Vis and NMR spectroscopy. The maximum *cis* concentration was determined by comparing the integrals of specific ¹H-NMR signals, and the

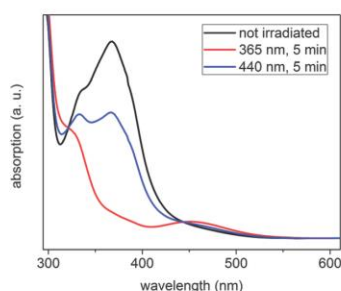


Fig. 2 UV spectra of methoxy-azo-TATA in toluene under ambient conditions. Upon irradiation with UV light (365 nm) the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition band decreases and the $n \rightarrow \pi^*$ transition band increases in intensity.

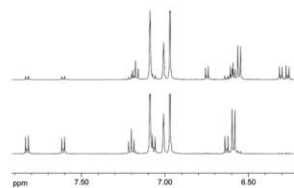


Fig. 3 Aromatic region of the ¹H-NMR spectra of methoxy-azo-TATA in *trans* (bottom) and after irradiation with UV light (365 nm) in *cis* (top) configuration in toluene under ambient conditions.

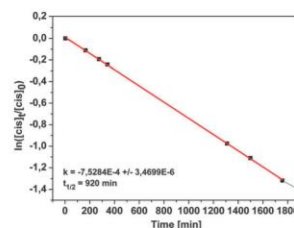


Fig. 4 Plot of the natural logarithm of the *cis* concentration as a function of time to determine the half-life of methoxy-azo-TATA in toluene.

half-life of the *cis* configuration under ambient conditions was obtained by following the decrease of the *cis* signals after irradiation for several days. The maximum *cis* concentration (74%) after irradiation with UV light (365 nm) of methoxy-azo-TATA is in good agreement with other azobenzene-functionalized TATA platforms,¹⁴ and thermal back-isomerization follows a first-order rate law with a half-life of 920 min (*cf.* Fig. 4).

Having demonstrated the reversible photoisomerization of the title compound in solution, its switching properties on a gold surface were investigated. STM measurements of methoxy-azo-TATA adlayers on Au(111) reveal a hexagonally ordered superstructure with intermolecular distances of 12.7 ± 0.5 Å (see Fig. 5a). Specifically, the lattice constants and the angles between different rotational domains are in agreement with a $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ superstructure (Fig. 5b), which was also found in previous STM studies of self-assembled adlayers based

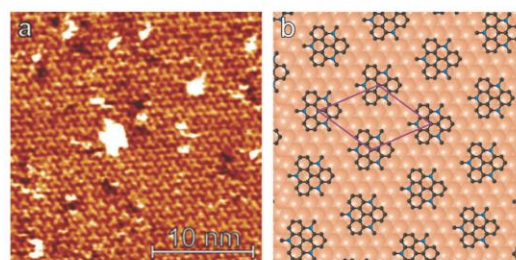


Fig. 5 (a) STM image (25×25 nm²) of a methoxy-azo-TATA adlayer on Au(111). (b) schematic model of a $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ superstructure, where the C (black) and N (blue) atoms of the platform are shown (hydrogen atoms omitted, only first C atoms of octyl side-chains are shown).

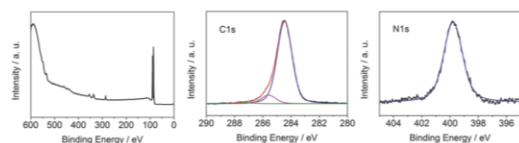


Fig. 6 XPS spectra of the methoxy-azo-TATA monolayer. Left: survey-spectrum; middle: C 1s-spectrum along with fit (blue: aliphatic and aromatic C, magenta: C connected to N, green: C connected to O); right: N 1s spectrum with fit (blue).

on octyl-TATA platforms, including those with vertically attached azobenzene units.^{10,11} The triangular shape of the observed molecules, clearly visible in the STM images, indicates a planar adsorption of the octyl-TATA platform unit and suggests an orientation of the methoxy-azo moiety perpendicular to the surface.

Chemical and structural information on a monolayer of methoxy-azo-TATA deposited on Au(111) was also obtained by X-ray photoelectron spectroscopy. The survey XP spectrum is dominated by the Au 4d and 4f core levels and furthermore exhibits, as expected, O 1s, N 1s and C 1s features (Fig. 6, left). The thickness of the adlayer was estimated from the ratios of the C 1s/Au 4f_{7/2} signals and a known reference substance (here dodecylthiol with a known thickness of 1.7 ± 0.1 nm)¹⁵ giving a value of 1.15 nm for methoxy-azo-TATA. Taking into account the lower packing density of this molecule on gold as compared to dodecylthiol SAMs this result indicates the presence of a complete monolayer of methoxy-azo-TATA on the Au(111) surface.

The C 1s spectrum (Fig. 6 middle) consists of three signals. The main peak centered at 284.5 eV is due to the aliphatic and aromatic C atoms of the platform and the azo group, the peak at 285.6 eV can be assigned to the C atoms directly connected to nitrogen atoms, and the C atoms directly connected to the oxygen atom correspond to the signal at 287.2 eV. The relative intensities of these three contributions ($0.9 \pm 0.03/0.09 \pm 0.03/0.01 \pm 0.01$) deviate somewhat from the expected values (0.78/0.19/0.03). Whereas the discrepancy of the relative C(O) signal intensity can be attributed to the uncertainty of the fit procedure associated with the low oxygen content of methoxy-azo-TATA, the deviation of the relative C(N) signal intensity from the expected value (found 0.09/calc. 0.19) is outside the experimental error. A similar discrepancy is found when comparing the intensity of the N 1s signal at 400 eV (Fig. 6 right) to the total C 1s signal intensity (found: $0.05 \pm 0.02/1$; calc. 0.09/1). It should be mentioned, however, that these C/N ratios have been determined on the basis of a homogeneous surface layer.¹⁶ For the monolayer of methoxy-azo TATA on gold this condition is not met. The molecular monolayer rather consists of close-packed, horizontal TATA platforms directly on top of the metal surface (*vide supra*) carrying vertically oriented, laterally separated azo moieties. The assumption of a uniform photoelectron inelastic mean free path (IMFP)¹⁶ for such a strongly inhomogeneous arrangement is certainly problematic. Specifically, the octyl side chains of one platform may partly cover adjacent platforms such that the XPS signals of the platforms are attenuated with respect to the azo

moieties and the octyl sidearms. As the platforms have a higher nitrogen content than the other constituents of the methoxy-azo-TATA molecule, the N/C values are systematically underestimated in the presented analysis of the XPS data. The actual attenuation of the XPS signals associated with the C- and N-atoms of the platform is, however, difficult to assess.

Having characterized the structure and the composition of the monolayer of methoxy-azo-TATA on gold by STM and XPS, this system was then investigated by vibrational spectroscopy. First, gap-mode surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) was employed.^{17–20} As shown in Fig. 7, the SERS data closely correspond to the bulk Raman spectrum of methoxy-azo-TATA on the one hand and the calculated Raman spectrum of methoxy-azo-benzene on the other. Furthermore, the SERS spectra of methoxy-azo-TATA are in good agreement with those of our previous study performed on a series of azobenzene-functionalized TATA adlayers on Au(111).^{21a}

To interpret the experimental SERS data density functional theory calculations on methoxy-azo-TATA were performed. Octyl side chains were replaced by propyl to save computational costs (see Experimental section). The theoretical Raman spectrum derived from this calculation together with a previous study^{21a} allows a complete assignment of the spectral peaks, as presented in the ESI† (Table S2).

In the range between 1100 and 1650 cm^{-1} the spectra mainly consist of valence vibrations of the aromatic rings constituting the azobenzene moiety. The two intense peaks below 1200 cm^{-1} have contributions from C–N stretching motions whereas those in the range between 1400 and 1500 cm^{-1} have contributions from the N=N unit as well as aromatic in plane C–H bending and CH_3O bending vibrations. The C–C stretch of the ethynyl group is observed at 2220 cm^{-1} . Contributions from other molecular constituents are much less pronounced; in particular, the TATA platform exhibits a much smaller Raman scattering cross section than azobenzene.^{21a} Nevertheless, as found by DFT

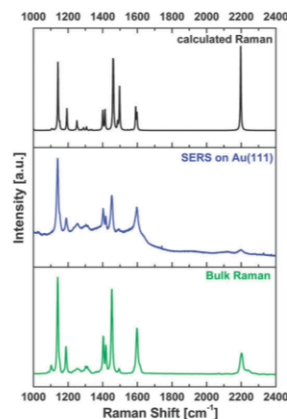


Fig. 7 Calculated Raman spectrum (B3LYP/6-31++G** level of DFT) of methoxy-azo-TATA (black), SERS spectrum of methoxy-azo-TATA on Au(111) (blue) and the bulk Raman spectrum of methoxy-azo-TATA (green).

most of the peaks between 450 and 1650 cm^{-1} have small contributions from this group.

Complementing the vibrational information from SERS, the surface-adsorbed methoxy-azo-TATA platform was also investigated by infrared absorption-reflection spectroscopy (IRRAS). Through the surface selection rule this technique also provides specific information about the orientation of the adsorbed molecules with respect to the surface. In order to assign the vibrational bands bulk IR data were recorded as well, and theoretical spectra were generated from DFT based on the same optimized structure of methoxy-azo-TATA as that employed for SERS (*vide supra*). Theoretical, bulk and surface vibrational spectra are given in Fig. 8 for the high-frequency vibrations (left) and for the fingerprint region (right). Scaling of the calculated frequencies has been performed in analogy to the theoretical Raman spectrum (*cf.* Experimental). Comparison of the surface and bulk data on one hand with predictions from DFT on the other hand allows a detailed assignment of the observed vibrations; the numbering of the bands refers to the DFT calculation comprising all normal modes of the molecule (*cf.* Table S3, ESI[†]).

At around 3000 cm^{-1} the calculated bulk spectrum (Fig. 8 left top) exhibits a number of bands, which mostly derive from C–H stretching vibrations of the phenyl units constituting the TATA platform, the phenyl rings of the azo unit and C–H stretching vibrations of the alkyl side chains (*cf.* Table S3, ESI[†]). In the region of aliphatic C–H stretching vibrations, the experimental bulk spectrum of methoxy-azo-TATA exhibits four broad features at ~ 2950 cm^{-1} , ~ 2920 cm^{-1} , ~ 2870 cm^{-1} and ~ 2850 cm^{-1} (Fig. 8 left bottom). The shoulder at 2950 cm^{-1} can be assigned to asymmetric CH_3 stretching vibrations of the aliphatic side chains and the CH_3 group on top of the azo unit. The most intense feature at 2920 cm^{-1} corresponds to asymmetric CH_2 stretching vibrations from the alkyl side chains of

the TATA platform, the shoulder at 2870 cm^{-1} probably corresponds to the symmetric CH_3 stretching vibrations of the alkyl side chains, and the more intense feature at 2850 cm^{-1} is associated with symmetric CH_2 stretching vibrations. All of these features are also observed with slightly different intensities in the IRRAS spectrum (Fig. 8 left middle).

Above 3000 cm^{-1} the bulk spectrum shows four additional bands which, in contrast to the theoretical prediction, are much weaker than the bands below 3000 cm^{-1} (Fig. 8 left bottom). The bands at 3094 cm^{-1} (band 1) and 3071 cm^{-1} (band 2) can be assigned to aromatic C–H stretching vibrations from the TATA-platform whereas two bands at 3044 cm^{-1} (band 3) and 3019 cm^{-1} (band 4) can be attributed to a C–H stretch of the phenyl ring connected to the platform and another aromatic C–H stretch from the TATA platform, respectively. In IRRAS most of these bands are absent except one small peak at 3017 cm^{-1} . Assignment to an aromatic C–H stretch of the platform (peak 4) would at first appear incompatible with the surface selection rule; however, closer inspection shows that the transition dipole moment (TDM) of this vibration makes an angle of 45° with respect to the surface.

The “fingerprint” region ranging from ~ 1700 to 1000 cm^{-1} is shown in the right panel of Fig. 8. At around 1600 cm^{-1} three vibrations of C=C character appear which also include C=C vibrations of the azo phenyl groups and correspondingly are visible in the IRRAS spectrum (see also Fig. S1, ESI[†]). Between 1500 and 1300 cm^{-1} C–H bending vibrations of the methoxy group, the N=N stretching vibration and C–C ring deformations from the azo group are located. At 1260 cm^{-1} the $\text{C}_{(\text{phenyl})}\text{--O}(\text{Me})$ stretch of the methoxy group is observed. Importantly, this is by far the most intense peak in the IRRAS spectrum (Fig. 8 right middle), thus proving that the methoxy-azo unit in azo-functionalized TATA platforms is in fact oriented perpendicular to the surface. The remaining bands, in particular below 1200 cm^{-1} , can mostly be attributed to C–H bending vibrations (*cf.* Table S3 and Fig. S1, ESI[†]).

Having determined the vibrational properties of the methoxy-azo functionalized TATA platforms on gold, these systems were finally subjected to switching experiments. To investigate the *cis-trans* isomerization of the azobenzene unit by IRRAS, the intensity change of the most intense $\text{C}_{(\text{phenyl})}\text{--O}(\text{Me})$ stretching vibration occurring upon photoirradiation was monitored. Based on the surface selection rule the intensity of this vibrational band should be correlated with the *trans* or *cis* configuration of the azo group, as shown in Fig. 9. Due to the upright orientation of the methoxy group (*vide supra*), the $\text{C}_{(\text{phenyl})}\text{--O}(\text{Me})$ transition dipole moment (TDM) is nearly perpendicular to the surface plane in the *trans* configuration. In the *cis* configuration, on the other hand, the TDM makes an angle of 30° with respect to the surface. By switching the molecule to the *cis* isomer, the intensity of the C–O stretching band thus should decrease by 75% in the IRRAS spectrum.

In order to rapidly detect a switching process after optical excitation, PM-IRRAS was employed.^{22,23} A special illumination unit was constructed and inserted into the PM-IRRAS sample chamber to directly irradiate the samples on the sample holder and immediately start the IRRAS measurement after irradiation.

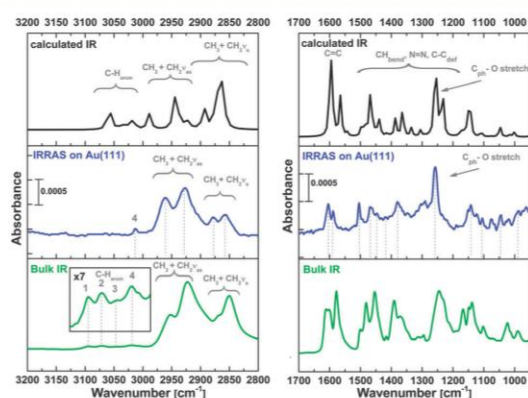


Fig. 8 IR data of methoxy-azo-TATA. Left: CH-stretching vibration region, right: fingerprint region. The spectra in the top panels show the calculated, the spectra in the middle in blue the IRRAS of the surface-adsorbed monolayer and the green spectra at the bottom the bulk data. Band numbers correspond to Table S3 (ESI[†]).

PCCP

View Article Online

Paper

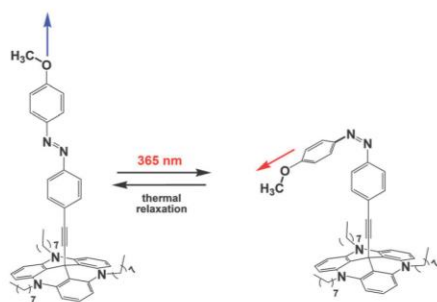


Fig. 9 Different orientations of the transition dipole moment of the C–O stretching vibration in *trans* and *cis* conformation.

Additional advantages of the PM-IRRAS technique over conventional IRRAS are that no background measurements are necessary, atmospheric disturbances are absent and scan times are much shorter. However, treatment of the experimental data is more complicated as a Bessel-type background has to be subtracted.²⁴ All irradiation spectra were recorded with a resolution of 4 cm^{−1}. For an analysis of the C_(phenyl)–O(Me) stretching vibration the PM maximum efficiency was set for the half-wave retardation at 1800 cm^{−1} with a sensitivity of 100 mV (gain factor 10).

The results of the switching experiments are shown in Fig. 10. Upon continuous irradiation with 365 nm the intensity of the C_(phenyl)–O(Me) peak drops from a value of 0.0013 to 0.006, corresponding to a reduction of 54% and a transition to the *cis* configuration. Subsequent measurements in time intervals of 15 s (20 scans) after switching the LED off revealed an exponential increase of the peak corresponding to a thermal backrelaxation of *cis* to *trans* (cf. Fig. S2, ESI†).

The spectra obtained over 20 scans shown in Fig. 10 result from summing up of 10 individual runs. A logarithmic intensity vs. scan time plot (cf. Fig. 11) gives a monoexponential decay with a half-life of 42 ± 10 seconds for the photoinduced *cis* state of the TATA platform on Au(111), about 3 orders of magnitude smaller than in solution.

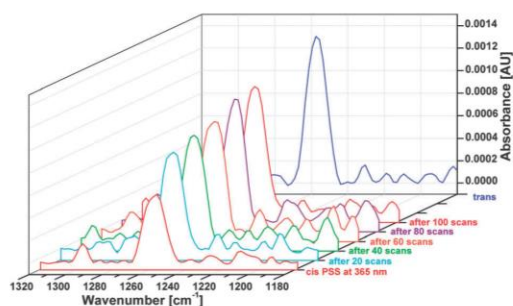


Fig. 10 C_(phenyl)–O(Me) stretching band data of methoxy-azo-TATA monolayer on Au(111) obtained with PM-IRRAS under continuous irradiation with 365 nm (red) and after 20, 40, 60, 80 and 100 scans (cyan, green, brown, violet and orange, respectively) with the LED switched off. The spectrum of *trans* is shown for comparison (blue).

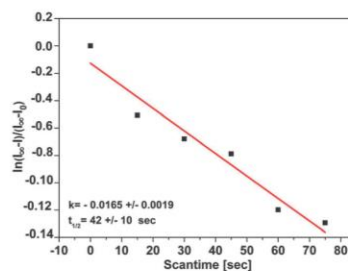


Fig. 11 Plot of $\ln[(I_{\infty} - I)/(I_{\infty} - I_0)]$ vs. time, showing a monoexponential decay of *cis* to *trans* with a half-life of 42 ± 10 s.

Discussion and conclusions

In the preceding sections surface-analytical and -spectroscopic investigations on an azobenzene functionalized TATA platform have been presented. The switching behavior of methoxy-azo-TATA was analyzed in solution by using UV spectroscopy and NMR. Moreover, the molecules were adsorbed on Au(111) surfaces. XPS and STM measurements indicate that the adsorbed molecules are intact and form well-ordered monolayers. Vibrational-spectroscopic data of the adlayers on Au(111) were obtained using SERS and IRRAS and interpreted with the help of DFT. The dominant intensity of the C_(phenyl)–O(Me) stretch in the IRRAS spectrum shows that the azobenzene moieties attached to the TATA platform are in the *trans* configuration. The absolute intensity of this peak in the IRRAS spectrum conforms to the surface coverage determined for the TATA platforms.¹¹ IRRAS spectra of a SAM of an alkoxy-azobenzene-terminated alkanethiol give an intensity of the C_(phenyl)–O(Me) stretch of about 0.01.²⁵ From STM data it is known that the area per molecule is 137 Å² for 8-TATA derivatives.^{21a} On the other hand, the area per molecule was determined to be 25.2 Å² for pure SAMs of azobenzene-containing molecules with amide-thiol functions and 30.4 Å² for pure SAMs of azobenzene-containing molecules with ether-thiol functions.^{21b} This indicates that the surface coverage of methoxy-azo-TATAs is about 1/5 compared to a SAM of corresponding linear azobenzene-containing thiols and would correspond to an absolute IRRAS intensity of 0.020 for the C_(phenyl)–O(Me) stretch of a monolayer of methoxy-azo-TATA molecules. Our experimentally obtained value is 0.010–0.020, depending upon the sample, in good agreement with this estimate.

By PM-IRRAS it was demonstrated that the azobenzene unit attached on the TATA platforms can reversibly be switched from the *trans* to the *cis* configuration. For these experiments the C_(phenyl)–O(Me) stretching vibration from the headgroup of the azo functionalized platform molecule has been employed. The transition dipole moment (TDM) in the *trans* configuration is nearly perpendicular to the surface whereas in the *cis* configuration it makes an angle of 30° with respect to the surface. The corresponding intensity reduction (theoretically 75%) is experimentally found to be somewhat smaller (55%). The origin of this discrepancy is not entirely clear; however, in a

spectroscopic investigation of another azobenzene-functionalized self-assembled monolayer (SAM) a comparable intensity change upon *trans*-to-*cis* isomerization has been found.²⁶

Importantly, the present study contributes another case to the – so far – very limited number of studies where spectroscopic evidence for a reversible photoisomerization in a monolayer on a metal surface has been obtained. Apart from the mentioned *trans* ↔ *cis* isomerization of an azobenzene-functionalized self-assembled monolayer (SAM) on Au(111) the photoisomerization of a spiropyran on gold has been monitored by sum-frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy.^{26,27} HREELS has been employed to detect the photoswitching of *tert*-butyl azobenzene on Au.²⁸ Furthermore, reversible photoswitchability was observed for azo-functionalized SAMs by ellipsometry and dynamic contact angle measurements.²⁹ In one case IRRAS has been used to detect a *trans*-*cis* isomerization in a molecular adlayer.²⁵

An interesting result of the present investigation is the rapid thermal relaxation of the *cis*-azobenzene moieties back to the *trans* configuration, which is found to proceed with a half-life of 42 ± 10 s. Notably, within the experimental error, this agrees with the thermal half-life of the photoexcited *cis*-state determined for an azobenzene-functionalized TATA platform on gold by surface-plasmon spectroscopy (time constant $\tau = 54.0 \pm 9.9$ s;¹² *i.e.*, $t_{1/2} = 37.4 \pm 6.8$ s) and corresponds to a decrease of the half-life by a factor of $\sim 10^3$ with respect to the homogeneous solution ($t_{1/2} = 920$ min).

Possible origins of the enhanced *cis* → *trans* relaxation rate for surface-adsorbed, azobenzene-functionalized platforms have been considered in ref. 12. For molecules adsorbed on a metal surface, spin exchange with the electrons of the conduction band is possible. As found by DFT, highly delocalized molecular orbitals of the platform are located close to the Fermi energy of the gold substrate, mediating strong electronic coupling between the metal surface and the adsorbed molecule. This opens a new pathway for *cis* → *trans* backisomerization with a distinctively lowered energy barrier than in solution. To the best of our knowledge, the present study is the first example where such a thermal backrelaxation process after photoisomerization of a surface-adsorbed molecule has been evidenced by IRRAS.

Experimental

The synthesis of the triazatriangulenium (TATA) cation was performed by the procedure of Laursen and Krebs,³⁰ and the azobenzene-functionalized TATA platforms methoxy-azo-TATA were synthesized as published by Kubitschke *et al.*¹⁴ NMR spectra were recorded using a Bruker DRX 500 (¹H-NMR: 500 MHz, ¹³C-NMR: 125.8 MHz) spectrometer with toluene-*d*₈ as solvent. UV spectra were measured in toluene with the UV/Vis spectrometer Perkin-Elmer Lambda 14. STM and XPS measurements were performed on Au(111) single crystals (MaTeck GmbH, Jülich, Germany). For gap-mode SERS^{17–20} (111)-oriented Au films (250 nm) with a Cr adhesion promotor (5 nm) on glass (“Arrandees” supplied by Dr D. Schroer, D-33824 Werther, Germany) were used. Glass substrates with a 50 Å titanium base layer and a 1000 Å

evaporated gold film were purchased from EMF Corporation (Ithaca, NY) for IRRAS and PM-IRRAS measurements.

All gold substrates were annealed in a butane gas flame, single crystals for five minutes and glass substrates with gold film for one minute. The monolayers were prepared by immersing the substrate into a solution of bare TATA molecules in ethanol (Merck, p.a.) at room temperature or functionalized derivatives in toluene (Merck, p.a.) at 80 °C for one hour. Afterwards, excess molecules were removed by immersing the substrates for 15 minutes at the same temperature as before in pure solvent. Finally, samples were removed from the solution and dried in the air.

In order to assign the peaks in the Raman and IRRA spectra to molecular vibrations, quantum chemical calculations were performed at the B3LYP/6-31++G(d,p)^{31,32} level of density functional theory (DFT) using Gaussian09.³³ We corrected the calculated frequencies in such a way that they optimally match the experimental values. Consequently, after scaling with the equation $0.927 \cdot \text{calc. wavenumber} + 63.318 \text{ cm}^{-1}$ we found very good agreement between theory and experiment. The octyl side chains were replaced by propyl side chains due to the fact that the corresponding vibrational modes are not important for the comparison between the experimental and the theoretical results as well as to save computational costs. The optimized geometry of methoxy-azo-TATA is given in Table S1 (ESI†).

XPS measurements were performed at the beamline HE-SGM of the synchrotron facility BESSY II using the PREVAC endstation. The experimental station is equipped with a hemispherical VG Scienta R3000 photoelectron analyzer. The energy resolution $E/\Delta E$ of the beamline with 150 μm slits is 800. XP survey spectra were acquired at 700 eV photon energy using an analyzer pass energy of 100 eV. For the C 1s and N 1s spectra the photon energy was 400 eV and 500 eV with pass energies of 20 eV and 50 eV, respectively. All spectra were acquired at normal electron emission. For quantitative comparison the spectra were corrected by the number of individual scans, the effective X-ray beam current, and the photoionization cross sections.^{34,35} Background correction was performed using a Shirley background for the Au 4f signals, a combination of a Shirley and a linear background for the C 1s signal and a linear background for all other signals. Peak fitting was performed using the program Fityk³⁶ employing Voigt profiles.

Scanning Tunneling Microscopy (STM) measurements were performed in a PicoPlus SPM (Agilent, Inc., Santa Clara, USA) under ambient conditions, using mechanically cut Pt/Ir tips. Samples for gap-mode SERS measurements^{18–20,21a} were prepared by immersion of the adlayer-modified substrates into aqueous gold colloid solutions (particle size of about 20 nm)³⁷ for ~48 h. Afterwards, the samples were dried in air. The gold colloid was prepared by reduction of HAuCl₄ by sodium citrate. For Raman spectroscopic measurements two spectrometers were used: (i) a Dilor XY-Raman spectrometer (Horiba) with an Ar/Kr mixed gas laser (RM 2018, Spectra Physics) emitting at a wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$ nm ($P_{\text{ex}} = 10$ to 30 mW, size of laser spot on the sample: 0.5 mm × 1 mm); and (ii) an ISF66/FRA106 Fourier transform Raman spectrometer (Bruker AXS GmbH) with a

Nd:YAG laser at a wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 1064$ nm. All Raman spectroscopic measurements were carried out under ambient conditions.

Bulk IR spectra were recorded using a Bruker ATR FT-IR spectrometer in the range of 400 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . The surface adsorbed molecules were investigated by using a Bruker VERTEX 70 FT-IR spectrometer equipped with a Polarization Modulation Accessory (PMA) 50 unit (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany). This instrument allows recording of IRRAS and PM-IRRAS data with a spectral range from 4000 down to 800 cm^{-1} . IRRAS data were collected with a liquid nitrogen cooled MCT detector in a horizontal reflection unit for grazing incidence (Bruker A518). The sample chamber was purged with dry nitrogen before and during measurements. A deuterated hexadecane-thiol SAM on Au(111) was used as a reference for the background spectrum for conventional IRRA spectra. Each spectrum contains 2048 averaged spectra. A *p*-polarized beam at an incident angle of 80° to the surface normal was used for measurements. All spectra were recorded with 4 cm^{-1} resolution. PM-IRRAS data were collected with the PMA 50 accessory using a liquid nitrogen-cooled MCT detector. The PEM maximum efficiency was set for the half-wave at 1800 cm^{-1} for analysis of the C–O stretching mode. All spectra were recorded at 4 cm^{-1} resolution.

Processing of IRRAS and PM-IRRAS data was carried out using the OPUS software Version 6.5 (Bruker, Germany). Baseline correction of the resulting IRRAS data was performed by the rubber band method in an interactive mode. PM-IRRAS data were processed by the implicit removal of the Bessel function through manual baseline correction.²⁴

For the *trans*-to-*cis* isomerization of methoxy-azo-TATA the samples were irradiated using a LED (Nichia NC4U133(T), peak wavelength: 365 (± 9) nm, 1 LEDs, power dissipation: 12 W, luminous flux: 10 lm, distance ~ 5 cm).

Acknowledgements

The authors thank Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding of this research (SFB 677). We also want to thank Andreas Terfort (Frankfurt) for a gift of deuterated hexadecanethiol, Uschi Cornelissen for Raman measurements and Benjamin Sahlmann for providing the LED illumination unit used in the PM-IRRAS experiments. We further thank Christof Wöll (Karlsruhe) for providing the Prevac endstation and the HE-SGM CRG as well as the BESSY staff for technical support of the XPS measurements.

Notes and references

- W. R. Browne and B. L. Feringa, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2009, **60**, 407–428.
- Y.-S. Fu, J. Schwaböel, S.-W. Hla, A. Dilullo, G. Hoffmann, S. Klyatskaya, M. Ruben and R. Wiesendanger, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 3931–3935.
- S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek and R. Herges, *Science*, 2011, **331**, 445–448.
- S. Thies, H. Sell, C. Schuett, C. Bornholdt, C. Naether, F. Tuczek and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 16243–16250.
- R. Klajn, *Pure Appl. Chem.*, 2010, **82**, 2247–2279.
- R. J. Maurer and K. Reuter, *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 12175–12177.
- M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner and S. G. Louie, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 038301.
- C. Bronner, G. Schulze, K. J. Franke, J. I. Pascual and P. Tegeder, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**, 484005.
- P. Tegeder, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**, 394001.
- B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 442–443.
- S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges and M. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4481–4487.
- U. Jung, C. Schütt, O. Filinova, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 25943–25948.
- U. Jung, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *Electrochim. Acta*, 2013, **112**, 869–880.
- J. Kubitschke, C. Näther and R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 5041–5055.
- T. Kondo, M. Yanagida, K. Shimazu and K. Uosaki, *Langmuir*, 1998, **14**, 5656–5658.
- Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. D. Briggs and J. T. Grant, IM Publications and Surface Spectra Limited, Chichester and Manchester, 2003, ISBN: 1-901019-04-7.
- M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**, 163–166.
- D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **84**, 1–20.
- M. G. Albrecht and H. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 5215–5217.
- U. Jung, M. Müller, N. Fujimoto, K. Ikeda, K. Uosaki, U. Cornelissen, F. Tuczek, C. Bornholdt, D. Zargarani, R. Herges and O. Magnussen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **341**, 366–375.
- (a) U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tuczek, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *Langmuir*, 2011, **27**, 5899–5908; (b) U. Jung, O. Filinova, S. Kuhn, D. Zargarani, C. Bornholdt, R. Herges and O. Magnussen, *Langmuir*, 2010, **26**, 13913–13923.
- M. A. Ramin, G. Le Bourdon, N. Daugey, B. Bennetau, L. Vellutini and T. Buffeteau, *Langmuir*, 2011, **27**, 6076–6084.
- A. H. Kycia, K. Koczur, J. J. Leitch, J. Lipkowski, V. Zamylny and M. W. P. Petryk, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 1537–1546.
- T. Buffeteau, B. Desbat, D. Blaudez and J. M. Turlet, *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**, 1646–1650.
- S. Y. Wang, D. C. Huang and Y. T. Tao, *Chin. Chem. Soc.*, 2012, **59**, 9–17.

7 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

[View Article Online](#)

Paper

PCCP

- 26 S. Wagner, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf and P. Tegeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 6242–6248.
- 27 T. A. Darwish, Y. Tong, M. James, T. L. Hanley, Q. Peng and S. Ye, *Langmuir*, 2012, **28**, 13852–13860.
- 28 C. Gahl, D. Brete, F. Leyssner, M. Koch, E. R. McNellis, J. Mielke, R. Carley, L. Grill, K. Reuter, P. Tegeder and M. Weinelt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4273–4281.
- 29 U. Siemeling, C. Bruhn, F. Bretthauer, M. Borg, F. Träger, F. Vogel, V. Azzam, M. Badin, T. Strunskus and C. Wöll, *Dalton Trans.*, 2009, 8593–8604.
- 30 B. W. Laursen and F. C. Krebs, *Angew. Chem.*, 2000, **112**, 3574–3576 (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3432–3434).
- 31 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 32 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789.
- 33 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson and H. Nakatsuji, *et al.*, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- 34 J. J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, PE, USA, 1993.
- 35 J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables*, 1985, **32**, 1–155.
- 36 M. Wojdyr, *J. Appl. Crystallogr.*, 2010, **43**, 1126–1128.
- 37 P. C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3391–3395.

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy, STM) dient zur Abbildung elektronischer Zustände von Molekülstrukturen bis hin zu einzelnen Atomen auf Oberflächen.^[141] Für die Erfindung des Rastertunnelmikroskops erhielten Gerd Binnig und Heinrich Rohrer 1986 den Nobelpreis für Physik.^[142]

Die Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt.^[143–145] Bei den rastertunnelmikroskopischen Messungen wird eine elektrisch leitende, atomare Spitze über eine elektrisch leitende Oberfläche gerastert. Zumeist werden Metalloberflächen wie Gold, Silber oder Kupfer verwendet. Durch Anlegen einer Spannung (Biasspannung U_{Bias} ; im Bereich von ± 3 V) zwischen Probe und Spitze fließt ein Tunnelstrom, der typischerweise im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-12} A liegt. Durch die angelegte Biasspannung werden die Fermi-Niveaus E_F von Probe und Spitze gegeneinander verschoben und die Potentialbarriere kann von den Elektronen „durchtunnelt“ werden (siehe Abbildung 54).^[146] Dieser Tunnelstrom steht in exponentieller Abhängigkeit zum Probe-Spitze-Abstand d (typischerweise im Bereich von wenigen Ångström) und ist somit extrem abstandssensitiv.

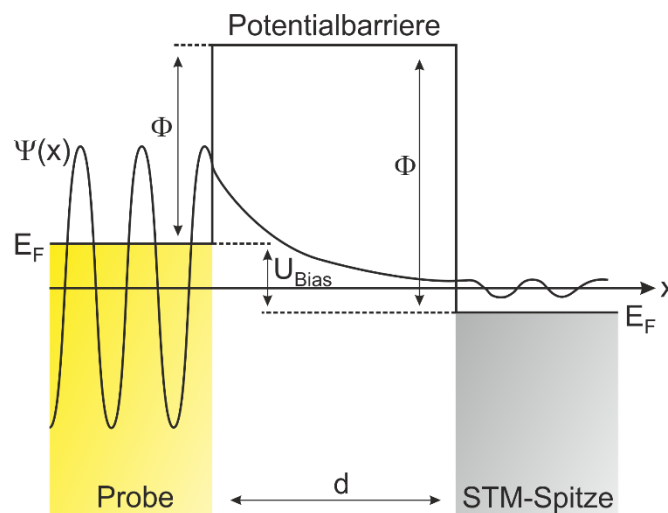


Abbildung 54: Potentialtopfmodell für den quantenmechanischen Tunneleffekt zwischen Probe und Spitze eines Rastertunnelmikroskops. Bei Anlegen einer Biasspannung U_{Bias} verschieben sich die Fermi-Energieniveaus E_F gegeneinander und die Wellenfunktion $\Psi(x)$ beginnt erneut zu oszillieren, nachdem die Potentialbarriere überwunden wurde.

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie kann in verschiedenen Mess-Modi betrieben werden. Die zwei wesentlichen Modi sind *Constant Current Imaging* und *Constant Height Imaging*, welche im Folgenden beschrieben werden (Abbildung 55).

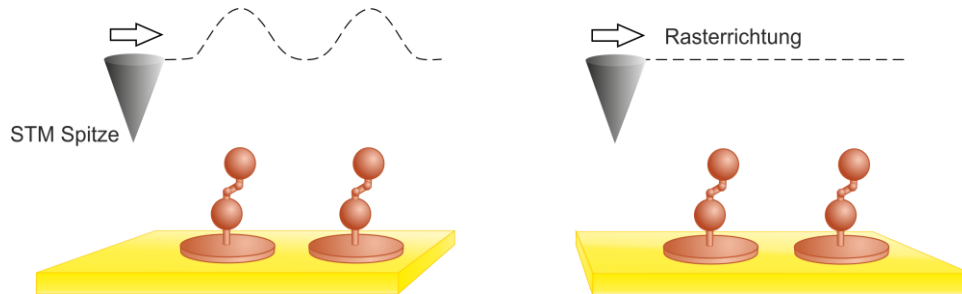


Abbildung 55: Schematische Darstellung der zwei wesentlichen Mess-Modi in der Rastertunnelmikroskopie. Links: *Constant Current Imaging*; rechts: *Constant Height Imaging*.

Beim *Constant Current Imaging* wird der Tunnelstrom konstant gehalten und der Abstand zwischen Spitze und Probe durch ein piezoelektrisches Element variiert. Man erhält das Abbild der Probe über die Spannungsvariation des nachregelnden z-Piezoes als Höhenprofil der Spitze. Beim *Constant Height Imaging* hingegen wird die Höhe der Spitze konstant gehalten, wodurch beim Scannen der Probe der Tunnelstrom variiert. Man erhält das Abbild der Probe direkt über den variierenden Tunnelstrom.^[141] Hier sind die Scanraten deutlich höher als im *Constant Current* Modus, da keine Beschränkung durch die Regelschleife des Piezoelementes gegeben ist. Als Nachteile des *Constant Height* Modus sind die Zugänglichkeit der Methode für ausschließlich atomar glatte Oberflächen und die hohen Anforderungen an den experimentellen Aufbau zu nennen. Der *Constant Current* Modus hingegen kann auch für rauere Oberflächen verwendet werden.^[146] Dieser Modus wurde verwendet, um alle in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder zu erstellen.

Das Messergebnis ist die elektronische Zustandsdichte der Oberfläche bzw. des Adsorbatsystems, wodurch Rückschlüsse auf die Topographie der Probe möglich sind. In diesen sogenannten Grauwertbildern stellen hellere Bildpunkte eine höhere „scheinbare Höhe“ dar. Es handelt sich aber nicht zwangsweise um einen Topographiekontrast, sondern es kann sich auch um einen Effekt durch veränderte elektronische Struktur handeln.^[40;144;146]

8.1 STM von Triazatriangulenen auf Au(111) unter Umgebungsbedingungen

Propyl- und OctylTATA-Plattformen wurden bereits vor dieser Arbeit rastertunnelmikroskopisch auf Au(111)-Oberflächen unter Umgebungsbedingungen untersucht.^[40;41] Diese Plattformen bilden wohl geordnete, hexagonale Monolagen. Die PropylTATA-Plattform bildet Monolagen mit einer Gitterkonstante von $11.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ und kann einer $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) R13.9^\circ$ Überstruktur zugewiesen werden. Die OctylTATA-Plattform bildet Monolagen mit größeren intermolekularen Abständen von $13.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$, was einer $(\sqrt{19} \times \sqrt{19}) R23.4^\circ$ Überstruktur zugeordnet werden kann.

Eine senkrecht zur Oberfläche stehende Funktionalisierung der TATA-Plattformen mit Azobenzolen über einfache Ethinyl-Spacer hat keinen Einfluss auf die lateralen Abstände innerhalb der Adsorbatschicht. Somit bilden auch die azobenzolhaltigen Plattformen wohl geordnete SAMs (self assembled monolayers) mit denselben Überstrukturen wie ihre kationischen Derivate. Unterschiede sind in den etwas geringeren Domänengrößen und der Tendenz zur Bilagenbildung zu erkennen. Diese Bilagenbildung findet überwiegend an der reinen Azo-TATA-Plattform statt.^[40] Durch Verwendung von modifizierten Azo-TATA-Plattformen mit einer Kopfgruppe in *para*-Position zum Azobenzol, wie z.B. einer Cyanogruppe oder Iod kann die Bilagenbildung minimiert werden.^[41]

Triazatriangulenium adlayers on Au(111): Superstructure as a function of alkyl side chain length

S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges und O. M. Magnussen

Surface Science **2015**, 632, 71-76.

DOI:10.1016/j.susc.2014.08.028

Eigenanteil: Synthese und vollständige Charakterisierung der Moleküle, ergänzende Untersuchungen für die Präparation von Monolagen (z. B. Löslichkeitsuntersuchungen und Stabilitätsreihen).

Kurzdarstellung der Publikation

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses der Seitenkettenlänge auf die Gitterkonstante und Überstruktur der Monolagen wurden in dieser Arbeit neue Plattformen mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen synthetisiert. Die Synthese erfolgte in Analogie zu Propyl- bzw. OctylTATA mit primären Aminen verschiedener Alkylkettenlängen. In der Arbeitsgruppe Magnussen wurden diese neuen Verbindungen mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Es konnte eine Abhängigkeit der Gitterparameter der Monolagen von der Seitenkettenlänge der TATA-Derivate nachgewiesen werden.

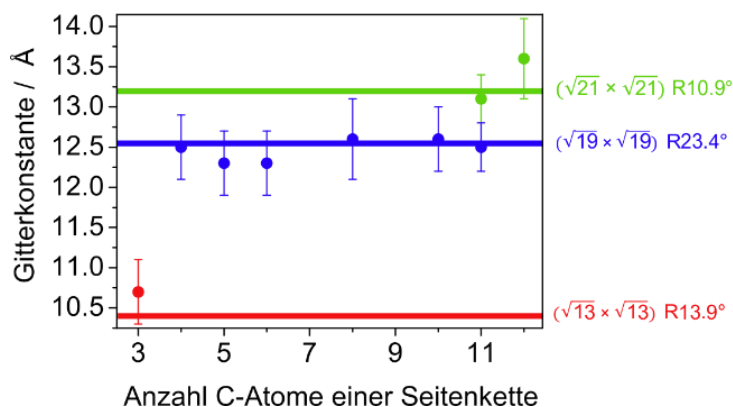


Abbildung 56: Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Anzahl der Kohlenstoffatome der Seitenketten von verschiedenen TATA-Derivaten.

Hierbei handelt es sich um keinen linearen Zusammenhang, sondern um einen sprunghaften Anstieg der intermolekularen Abstände mit steigender Seitenkettenlänge. Diese Untersuchungen und die genauen Adsorptionsplätze werden in der folgenden Veröffentlichung detailliert beschrieben.



Triazatriangulenium adlayers on Au(111): Superstructure as a function of alkyl side chain length



Sonja Lemke^a, Sandra Ulrich^b, Frauke Claußen^a, Andreas Bloedorn^a, Ulrich Jung^a,
Rainer Herges^{b,*}, Olaf M. Magnussen^{a,**}

^a Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Leibnizstraße 19, 24118 Kiel, Germany

^b Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2014

Accepted 8 August 2014

Available online 6 September 2014

Keywords:

Triazatriangulenium

TATA platform

Self-assembled monolayers

Scanning tunneling microscopy

ABSTRACT

The structure of organic adlayers, formed by self-assembly of molecular platforms of triazatriangulenium ions on Au(111), was systematically studied by scanning tunneling microscopy as a function of the length of the lateral ligands for alkyl side chains from propyl to dodecyl. A series of hexagonally-ordered adlayers with spacings from 10.7 Å (propyl) to 13.6 Å (dodecyl) was found which are commensurate to the Au(111) substrate lattice, indicating localized bonding of the molecules to the metal.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The functionalization of metal surfaces with organic adlayers of well-defined lateral and vertical architecture is of great interest in nanoscience [1,2]. The most common method to attach functional chemical groups to metal surfaces is self-assembly of thiolates with suitable end groups, which allows preparation of ordered, close-packed adlayers by a simple wet-chemical preparation and accordingly has been used extensively [3–6]. However, in many cases, especially when more complex functions such as molecular switches [7] and biochemical reactivity [8] are desired, the packing density in neat thiol-based self-assembled monolayers (SAMs) is too high, resulting in quenching of the functionality, for example due to steric effects. As a simple resort, mixed adlayers of functionalized thiolates and pure alkanethiols are often employed, but this results in an undefined, statistical lateral distribution of the functional groups on the surface [9]. Furthermore, the orientation relative to the surface is usually not well controlled in these systems due to the flexibility of the alkane chains.

More recently, several alternative approaches for the preparation of adlayers with more diluted functional groups have been developed. These include adlayers of unsymmetrical disulfides [10], molecules with additional bulky spacer units [11], and tripod-shaped molecules [12]. However, these adsorbate systems frequently lack spatial order.

On the other hand, a high degree of lateral order with intermolecular spacings of 1 nm or larger can be easily achieved with planar heterocyclic aromatic molecules, such as porphyrins and phthalocyanines [13,14]. These molecules strongly adsorb on metals and graphite, with the molecular plane parallel to the surfaces, and readily self-organize due to supramolecular interactions. Unfortunately, perpendicular chemical functionalization of these molecules is possible at most by weak coordinative bonds. Stable attachment of vertical functional groups to these adsorbates is therefore not possible.

We have developed a very versatile and modular method for the preparation of functional adlayers, which combines the advantages of lateral order of planar aromatic adsorbates with the possibility of robust vertical functionalization. In the platform approach the functional group is attached perpendicularly to a heterocyclic moiety that adsorbs in a planar geometry and thus anchors the molecule on the surface [15]. As we have shown previously, triazatriangulenium (TATA) [15–17] and trioxatriangulenium (TOTA) [18] cations represent suitable molecular platforms, allowing a vertical covalent attachment of a large number of molecular functions, e.g. azobenzene derivatives or porphyrins, to the central carbon atom. The lateral intermolecular spacings within the adlayer can be controlled by the steric demand of the platform molecules, which can be changed via the attachment of peripheral groups. This is possible either at the *para* or *meta* positions of the benzene rings or – in the case of the TATA platform (Fig. 1) – at the three nitrogen atoms.

Our previous studies of self-assembled TATA adlayers on Au(111) surfaces focused on the vertical functionalization of these molecules. The role of the peripheral side groups was only investigated by comparing

* Corresponding author. Tel.: +49 431 880 2440; fax: +49 431 880 1558.

** Corresponding author. Tel.: +49 431 880 5579; fax: +49 431 880 4884.

E-mail addresses: rherges@oc.uni-kiel.de (R. Herges), magnussen@physik.uni-kiel.de (O.M. Magnussen).

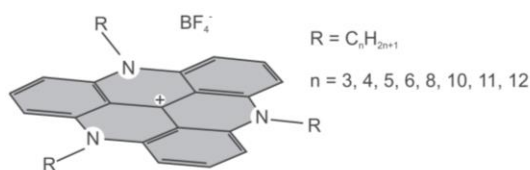


Fig. 1. Triazatriangulenium (TATA) molecules, used for the adlayer preparation.

two cases, TATA molecules with propyl and octyl side chains at the nitrogen atoms [15]. For these adlayers simple commensurate superstructures with a hexagonal molecular arrangement were found by scanning tunneling microscopy (STM). Vertical functionalized TATA derivatives exhibit superstructures identical to the bare platform adlayers, indicating that the surface density of the functional groups is indeed determined by the space requirements of the platform and its peripheral groups. At low coverage and cryogenic temperatures TATA adsorbates adopt a planar geometry where all parts of the molecule, including the alkyl side chains, are lying flat on the substrate surface, resulting in open, low-density structures [19]. In the more densely packed TATA adlayers formed by self-assembly from solution at room temperature, this arrangement of the peripheral alkyl groups is not possible due to steric reasons. Consequently, the alkyl groups here have to extend into the region above the TATA platform. The correlation between the size of the peripheral groups and the TATA surface spacing is currently unclear.

We here present a systematic STM study of the TATA adlayer surface structure on Au(111) single crystal surfaces as a function of the length of the alkyl side groups attached to the three nitrogen atoms. Understanding this dependence is of substantial importance for controlling the surface density of functional groups in TATA-based platform adlayers. However, the data also provide more insight into the bonding of these molecules to the Au(111) substrate.

2. Experimental section

2.1. Synthesis

TATA molecules with alkyl side chains C_nH_{2n+1} of different lengths ($n = 3, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12$) were synthesized as described previously [20,21,17], apart for the case of $n = 4, 5, 10, 11$, described below. All TATA cations have a BF_4^- counter ion. The purity of the molecules was >99%, as verified by NMR and mass spectroscopy. NMR spectra were recorded using a Bruker DRX 500 [1H NMR (500 MHz), ^{13}C NMR (125.8 MHz)]. Mass spectra were obtained on a MALDI-MS-TOF Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics. IR spectra were recorded with a PerkinElmer 1600 series FT-IR spectrometer, using a golden-gate-diamond-ATR unit A531-G. Elemental analysis was recorded with a CHNSO elemental analyzer EURO EA 3000 series, Fa. Euro Vector.

2.1.1. 4,8,12-Tri-*n*-butyl-4,8,12-triazatriangulenium tetrafluoroborate (butyl-TATA)

Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium tetrafluoroborate (2.00 g, 3.92 mmol) was dissolved in NMP (30 mL). Benzoic acid (10.4 g, 85.2 mmol) and *n*-butylamine (14.4 mL, 146 mmol) were added. The mixture was heated to reflux for 24 h and after cooling to room temperature it was poured into ice water. The resulting precipitate was separated by filtration, thoroughly washed with water and recrystallized twice from acetonitrile and once from methanol to yield 812 mg (1.51 mmol, 39%) of red crystals.

1H NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.96$ (t, $J = 8.6$ Hz, 3H), 7.14 (d, $J = 8.6$ Hz, 6H), 4.14 (t, $J = 8.3$ Hz, 6H), 1.79 (m, 6H), 1.60 (m, 6H), 1.07 (t, $J = 7.4$ Hz, 9H) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 141.32, 141.15, 138.53, 111.19, 105.96, 48.50, 27.43, 20.50, 13.98$ ppm.

MS(MALDI-TOF): $m/z = 450$.

IR(ATR): $\tilde{\nu} = 3125$ (w), 2956 (w), 2934 (w), 2870 (w), 1609 (s), 1533 (m), 1455 (m), 1335 (m), 1249 (m), 1177 (m), 1048 (s), 823 (m), 764 (s), 640 (w) cm^{-1} .

Elemental analysis ($C_{31}H_{36}N_3BF_4$ calculated: C 69.28, H 6.75, N 7.82): C 68.49, H 6.71, N 7.53.

2.1.2. 4,8,12-Tri-*n*-pentyl-4,8,12-triazatriangulenium tetrafluoroborate (pentyl-TATA)

Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium tetrafluoroborate (2.00 g, 3.92 mmol) was dissolved in NMP (30 mL). Benzoic acid (10.4 g, 85.2 mmol) and *n*-pentylamine (16.8 mL, 146 mmol) were added. The mixture was heated to reflux for 24 h and after cooling to room temperature it was poured into ice water. The resulting precipitate was separated by filtration, thoroughly washed with water and recrystallized from acetonitrile to yield 935 mg (1.61 mmol, 41%) of red crystals.

1H NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.93$ (t, $J = 8.6$ Hz, 3H), 7.08 (d, $J = 8.6$ Hz, 6H), 4.06 (t, $J = 8.2$ Hz, 6H), 1.77 (m, 6H), 1.54 (m, 6H), 1.48 (m, 6H), 0.98 (t, $J = 7.2$ Hz, 9H) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 141.00, 140.78, 138.56, 111.01, 105.95, 48.64, 29.30, 25.15, 23.06, 14.30$ ppm.

MS(MALDI-TOF): $m/z = 492$.

IR(ATR): $\tilde{\nu} = 3118$ (w), 2955 (w), 2927 (w), 2859 (w), 1607 (s), 1533 (m), 1454 (m), 1335 (m), 1246 (m), 1174 (m), 1046 (s), 822 (m), 754 (s), 639 (w) cm^{-1} .

Elemental analysis ($C_{34}H_{42}N_3BF_4$ calculated: C 70.47, H 7.30, N 7.25): C 70.64, H 7.38, N 7.19.

2.1.3. 4,8,12-Tri-*n*-decyl-4,8,12-triazatriangulenium tetrafluoroborate (decyl-TATA)

Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium tetrafluoroborate (2.00 g, 3.92 mmol) was dissolved in NMP (30 mL) and *n*-decylamine (30.0 mL, 150 mmol) was added. The mixture was heated to reflux for 24 h and after cooling to room temperature it was poured into diethyl ether. The resulting precipitate was separated by filtration, thoroughly washed with diethyl ether and recrystallized twice from acetonitrile to yield 1.03 g (1.30 mmol, 33%) of red crystals.

1H NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.95$ (t, $J = 8.6$ Hz, 3H), 7.15 (d, $J = 8.6$ Hz, 6H), 4.17 (t, $J = 8.1$ Hz, 6H), 1.82 (m, 6H), 1.57 (m, 6H), 1.44 (m, 6H), 1.31 (m, 30H), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 9H) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3CN): $\delta = 141.23, 138.85, 138.49, 111.27, 105.97, 48.71, 32.57, 30.24, 30.17, 29.97, 29.90, 27.14, 25.47, 23.33, 14.33$ ppm.

MS(MALDI-TOF): $m/z = 702$.

IR(ATR): $\tilde{\nu} = 3124$ (w), 2919 (m), 2851 (m), 1608 (s), 1534 (m), 1455 (m), 1335 (m), 1248 (m), 1172 (m), 1048 (s), 823 (m), 763 (s), 643 (w) cm^{-1} .

Elemental analysis ($C_{49}H_{72}N_3BF_4$ calculated: C 74.50, H 9.19, N 5.32): C 74.20, H 9.78, N 5.34.

2.1.4. 4,8,12-Tri-*n*-undecyl-4,8,12-triazatriangulenium tetrafluoroborate (undecyl-TATA)

Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium tetrafluoroborate (1.00 g, 1.96 mmol) was dissolved in NMP (20 mL) and *n*-undecylamine (12.7 mL, 58.9 mmol) was added. The mixture was heated to reflux for 24 h and after cooling to room temperature it was poured into diethyl ether. The resulting precipitate was separated by filtration and recrystallized from acetonitrile. Diethyl ether was added and heated to reflux. The remaining solid was separated by filtration of the hot mixture and washed with diethyl ether. Final recrystallization from acetonitrile yielded in 209 mg (251 μ mol, 13%) of red crystals.

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.05$ (t, $J = 8.5$ Hz, 3H), 7.15 (d, $J = 8.5$ Hz, 6H), 4.28 (t, $J = 8.3$ Hz, 6H), 1.88 (m, 6H), 1.62 (m, 12H), 1.44 (m, 6H), 1.31 (m, 30H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 9H) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 140.38, 140.12, 138.08, 110.43, 105.04, 48.08, 31.88, 29.72, 29.56, 29.51, 29.41, 29.31, 26.72, 25.01, 22.68, 14.11 ppm.

MS(MALDI-TOF): m/z = 745.

IR(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3114 (w), 2918 (s), 2850 (m), 1609 (s), 1534 (m), 1455 (m), 1335 (m), 1248 (m), 1172 (m), 1049 (s), 823 (m), 763 (s), 639 (w) cm^{-1} .

Elemental analysis ($\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{N}_3\text{BF}_4$ calculated: C 75.07, H 9.45, N 5.05): C 75.45, H 9.44, N 5.33.

2.2. Adlayer preparation and characterization

As substrates Au(111) single crystals (MaTeCK GmbH, Jülich, Germany) were used and cleaned by flame annealing prior to self-assembly of the molecules. Adlayers of all compounds described in this paper were prepared by immersion in 0.1–1 mM solutions in ethanol for 30–60 min. Afterwards the sample was rinsed with pure ethanol and dried in air. STM measurements were performed with a PicoPlus STM (Agilent) under ambient conditions with mechanically cut Pt/Ir (70:30) tips and analyzed using SPIP (Image Metrology). STM images of the lattice of highly oriented graphite were used for the in-plane calibration. Thermal drift in the images was carefully corrected using a dedicated software, developed by our group. Lattice distances and angles are average values, obtained from typically 20 to 100 images, the given experimental errors correspond to the standard deviations.

3. Results and discussion

Representative STM images of the studied TATA adlayers are shown in Fig. 2, revealing that all compounds form highly ordered hexagonal monolayers. With the exception of undecyl-TATA adlayers (see below) the average domain sizes are up to 100 nm. The lattice parameters of all investigated compounds are given in Table 1. Within the experimental errors, all TATA platform monolayers can be clearly identified with one of the three simple commensurate superstructures schematically illustrated in Fig. 3.

For monolayers of the molecules with the shortest peripheral groups, propyl-TATA (Fig. 2a), our previous studies already had revealed a nearest neighbor spacing of $d = 10.7 \pm 0.4$ Å, which (taking into account the Au nearest neighbor spacing $a_{\text{Au}} = 2.885$ Å) corresponds to a $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{R}13.9^\circ$ superstructure (Fig. 3a). This structure was only observed for this very short chain species. For TATA platform molecules with alkyl chain lengths n between 4 and 11 (Fig. 2b–e) the experimentally measured adlattice spacings d and angles α between different rotational domains indicate the presence of a more open $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ TATA adlayer structure (Fig. 3b), as reported already previously for octyl-TATA. Finally, for dodecyl-TATA (Fig. 2f), i.e., the molecules with the longest alkyl chain length studied in this work, a new superstructure with even larger intermolecular spacings of $d = 13.6 \pm 0.5$ Å is found, which is in good agreement with a $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})\text{R}10.9^\circ$ superstructure (Fig. 3c).

An interesting special case are adlayers of undecyl-TATA. Here, coexistence of two hexagonal adsorbate phases with different lattice parameters is observed: Most images show a $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ adlayer structure (Fig. 4a), but in some surface areas also a $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})\text{R}10.9^\circ$ superstructure phase is visible (Fig. 4b). In STM images where domains of both superstructures are coexisting (Fig. 4c) an angle between domains of the different adlayer phases of $\beta = 25.5 \pm 1^\circ$ is measured, which is in very good agreement with the theoretically expected angle of $\beta = 25.7^\circ$ between a $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ and a $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})\text{R}10.9^\circ$ adlattice. Since TATA compounds

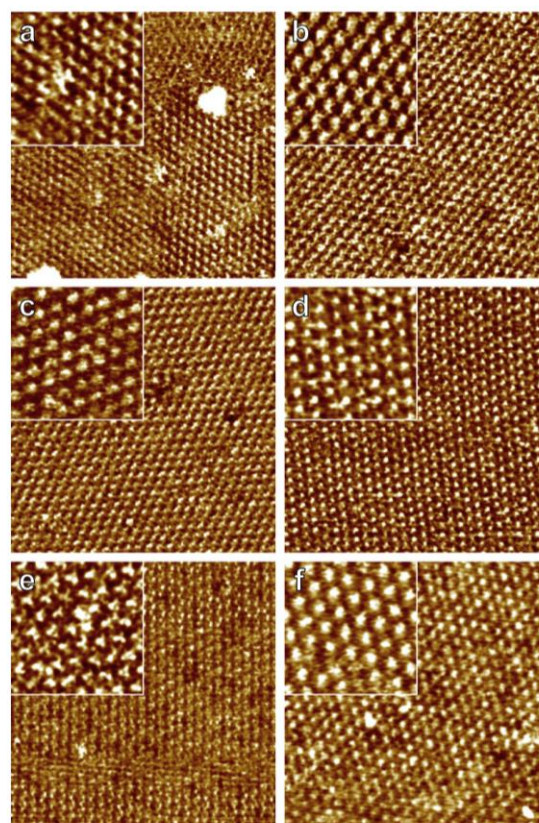


Fig. 2. STM images of (a) propyl-, (b) butyl-, (c) pentyl-, (d) hexyl-, (e) decyl-, and (f) dodecyl-TATA adlayers on Au(111), (30 nm \times 30 nm), inset: (9 nm \times 9 nm).

of lower chain length (especially also decyl-TATA) show a pure $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ adlayer and dodecyl-TATA exclusively a $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})\text{R}10.9^\circ$ structure, the coexistence of a majority $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$ and a minority $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})\text{R}10.9^\circ$ adlayer

Table 1
Lattice parameters of TATA platform adlayers on Au(111) and theoretical values for commensurate superstructures.

Alkyl side chain	d [Å]	α [°]
Propyl	(10.7 ± 0.4)	
Butyl	(12.5 ± 0.4)	(44.9 ± 3.5)
Pentyl	(12.3 ± 0.4)	
Hexyl	(12.3 ± 0.4)	(46.6 ± 5.0)
Octyl	(12.6 ± 0.5)	
Decyl	(12.6 ± 0.4)	(46.9 ± 1.7)
Undecyl	(12.5 ± 0.3)	(46.6 ± 1.1)
	(13.1 ± 0.3)	(21.5 ± 1.4)
Dodecyl	(13.6 ± 0.5)	
Superstructure	d [Å]	α [°]
$(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{R}13.9^\circ$	10.4	20.8
$(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23.4^\circ$	12.6	46.8
$(\sqrt{21} \times \sqrt{21})\text{R}10.9^\circ$	13.2	21.8

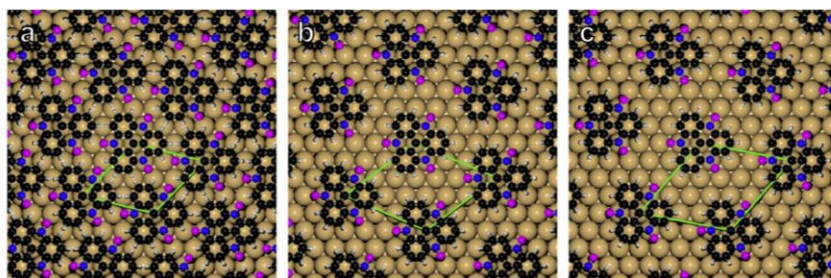


Fig. 3. Models of the TATA adlayer structures. (a) $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$, (b) $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$, and (c) $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})R10.9^\circ$ superstructures. The peripheral alkyl side chains of the molecules are schematically represented by purple balls.

phase for undecyl-TATA is not unexpected. Similar phase coexistence has been found for adlayers of other large organic molecules [22]. It suggests that the two phases are very similar in their free enthalpy of adsorption, i.e., that TATA with undecyl ligands are energetically close to the crossover point between the two structural phases. Furthermore, the STM images show clearly reduced domain sizes for undecyl-TATA as compared to the other TATA compounds with diameters of typically several 10 nm. This also may be related to the phase coexistence and its effect on the kinetics of the TATA self-assembly.

As illustrated in Fig. 5 the spacing between neighboring adsorbates indeed increases with increasing chain length of the alkyl ligands. However, this increase occurs stepwise at defined values of n and slower than would be expected on the basis of the increase in space requirement of the peripheral groups. This supports our previous assessment that the alkyl side chains are not solely adsorbed flat on the Au substrate, i.e., in the gaps between the heterocyclic moieties, but have to be partly located in the space above those. Nevertheless, they apparently still determine the lateral arrangement of the TATA derivatives, resulting in an overall tendency towards larger intermolecular distances with increasing n . The exclusive observation of commensurate

structures clearly indicates a well-defined adsorption geometry of the TATA platform relative to the Au substrate lattice. This is further supported by high-resolution STM images, presented here (see e.g. Fig. 4a) as well as the previous studies [15–17], which resolve the triangular shape of the molecules. These images reveal that all TATA adsorbates in one superstructure domain exhibit the same orientation, supporting a site-specific adsorption of the molecules on the Au(111) surface.

As described in our previous work [16] the Au(111) surface is largely unreconstructed in the presence of adsorbed TATA and TATA derivatives. Since the thermal annealing of the sample results in the formation of the herringbone reconstruction on the entire Au surface, this indicates a lifting of the reconstruction during the self-assembly process, supporting a strong chemisorption of the molecules. However, isolated metastable elements of this reconstruction are occasionally observed underneath the TATA adlayer. These consist of stripe-like features (hcp stripes) along the $[11\bar{2}]$ direction, in which the Au surface layer is compressed by 4% perpendicular to the stripe direction [23]. High-resolution STM images (Fig. 6a) reveal a higher packing density of the TATA adlayer on top of the reconstructed surface areas. Apparently, the adlayer remains commensurate with the underlying Au substrate, supporting a strong tendency of the TATA molecules to occupy well-defined adsorption sites with respect to the Au surface lattice. In several

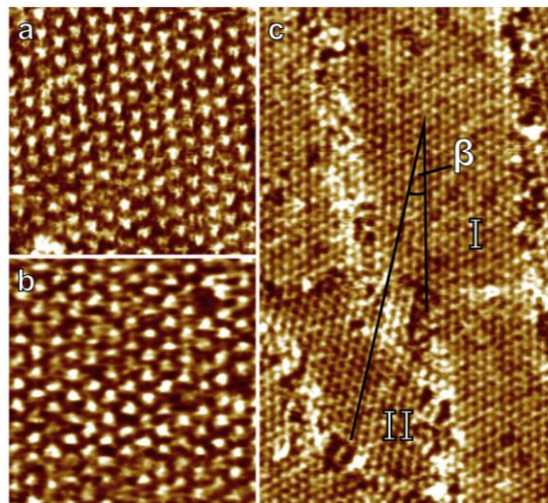


Fig. 4. STM images of undecyl-TATA adlayers on Au(111), showing (a) the $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ and (b) the $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})R10.9^\circ$ superstructure, (15 nm \times 15 nm). (c) STM image (35 nm \times 60 nm), showing coexisting domains of both superstructures.

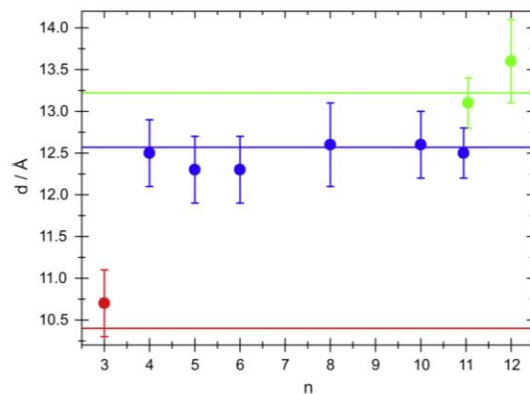


Fig. 5. TATA spacings d as a function of alkyl chain length n . The exact lattice parameters for the $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ (red), $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ (blue), and $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})R10.9^\circ$ (green) commensurate superstructures are given by the solid lines.

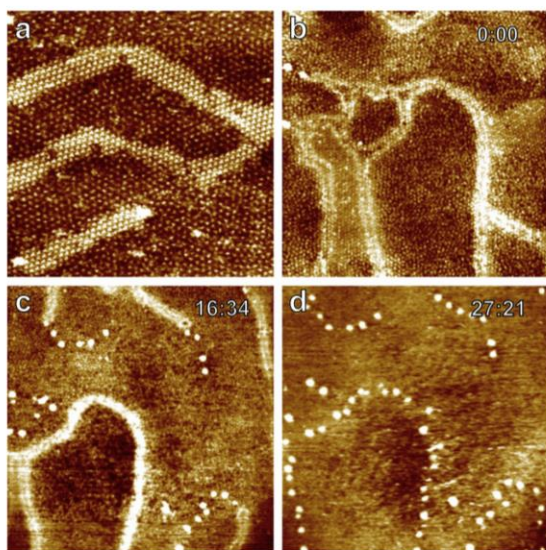


Fig. 6. STM images of octyl-TATA covered Au(111) showing metastable elements of the Au reconstruction underneath the molecular adlayer (bright stripes). (a) High-resolution image, showing the higher packing density in the reconstructed areas (50 nm × 50 nm). (b–d) Images taken from a continuous sequence recorded at various times during the lifting of the metastable reconstruction, time is given in mins-in the images (b): (75 nm × 75 nm), (c, d): (100 nm × 100 nm).

experiments a slow lifting of this metastable reconstruction was observed (possibly triggered by a voltage pulse applied to the STM tip). Images of a sequence recorded during such a lifting process (Fig. 6b–d) show that the transition to the unreconstructed surface usually occurs at the ends of the hcp stripes (also called U-terminations), resulting in gradual shrinking of the stripes. Due to the higher Au packing density in the reconstructed surface, Au atoms are expelled onto the surface during this process. The expelled adatoms form chains of small Au monolayer islands along the former stripe position. This suggests that incorporation of Au adatoms into the ordered molecular adlayer, as e.g. observed in the case of thiolates on Au(111) [24], is not favored for TATA. Furthermore, the small characteristic diameters of 2–3 nm and typical distances of 4–6 nm indicate a low mobility of the Au adatoms on the TATA-covered surface. Frequently, lifting of the reconstruction on a surface covered initially by larger, well-ordered TATA adlayer domains (Fig. 6b) resulted in a reduction of the adlayer order in the vicinity of the converted hcp stripes (Fig. 6c). This probably results from structural distortions caused by the formation of the Au monolayer islands and Au adatom incorporation and suggests again that Au adatoms destabilize rather than stabilize the structural order of the TATA adlayer.

To rationalize the observed TATA adlayer structures we consider the adsorbate–substrate and adsorbate–adsorbate interactions in this system. The dominant contribution to the strong TATA binding to Au(111) are dispersion interactions between the aromatic system and the metal surface, whereas local bonds between the nitrogens in the platform molecules and Au surface atoms seem to be negligible [19]. For Au(111) substrates the Au surface lattice and the TATA molecular structure are ideally matched, allowing to place the benzene rings (as well as the N atoms) on identical lattice sites (Fig. 3). This requires that the TATA platform is oriented with the three edges parallel to the $[11\bar{2}]$ directions of the metal surface, which is supported by the high-resolution STM images. Our results for TATA platforms self-assembled from solution as well as the STM data of Hauptmann et al. for lower density TATA adlayers on Au(111) under ultrahigh vacuum conditions [19]

indicate that TATA–TATA distances are always commensurate with the Au lattice, i.e., that only one site for TATA adsorption exists in each unit cell of the Au substrate. This seems to exclude TATA adsorption on the bridge positions for which three equivalent sites per unit cell exist and which would allow formation of superstructures with adsorbate spacings that are in between the experimentally observed values. Furthermore, the two threefold hollow sites (fcc and hcp) usually feature rather similar adsorption energies, which (assuming mixed occupation of fcc and hcp sites) likewise would make adlayer structures with intermediate spacings possible. For these reasons the experimental data seem to favor a geometry where N atoms and benzene rings occupy positions on top of the Au surface atoms. A preference for adsorption geometries with nitrogen atoms near the on top sites was also reported for ordered and disordered adlayers of planar adsorbed oligopyridine molecules on Au(111) [25,26]. Furthermore, this would be in agreement with low-temperature STM studies [27] and recent dispersion-corrected density functional theory (DFT) calculations [28], which suggest a preference of benzene adsorbates on Au(111) for three-fold hollow and on top sites. Since for on top adsorption of the benzene all the carbon atoms in the ring occupy bridge or hollow sites, this molecular arrangement allows a particular close vertical distance between the molecule and the metal surface maximizing the dispersion interaction. Similar arguments probably hold for the site-specific TATA adsorption, where this effect would be even more pronounced since the dispersion interactions of all three benzene rings can be simultaneously optimized by this geometry.

Finally, we like to address the arrangement of the peripheral alkyl chains and their influence on the TATA adlayer structure. It is well known from literature that pure alkanes adsorb on HOPG [29] and Au(111) [30,31] in highly ordered adlayers with the molecules planar to the surface and the adlayer structure determined by both intermolecular and interfacial interactions. In the case of triangular shaped organic molecules, e.g., triphenylene and alkylated dehydrobenzo[12]annulene adlayers with alkyl side chains, highly ordered monolayers were observed on HOPG, in which the intermolecular spacing could be tuned by using alkyl chains of different lengths [32–34]. Due to van der Waals interactions the alkyl chains in this system are lying flat on the HOPG substrate surface and often form interdigitating supramolecular structures on the surface, thus directly influencing the adlayer arrangement. The dominant adsorption pattern of alkyl chains are zig-zag (all-anti) structures lying flat on the surface with a close side-to-side packing which maximizes van der Waals interaction with the surface and with each other. Similar type of structures was also observed in STM investigations of dehydrobenzo[12]annulene adlayers on Au(111) in solution, although the observations indicated a decreased adsorption energy as compared to HOPG substrates [35]. Taking into account that the adsorption energy of benzene on Au(111) of 0.64 eV [28,36] is comparable to that of the alkane chains (0.42 to 0.83 eV for alkanes between butyl and decyl [37,38]) it is actually not surprising that in heterocyclic molecules with attached alkyl groups both moieties assume a planar geometry and therefore equally determine the molecule's space requirement on the surface. Trioctylamine, as well, adsorbs on Au(111) with its alkyl chains flat on the surface in all-anti (zig-zag) conformation [39].

However, as pointed out in a previous paper [19] the latter is not possible for the alkyl substituents of TATA molecules. Due to steric hindrance, the first CH₂ group (next to the nitrogen) has to orientate both hydrogen atoms towards the surface which, in turn, forces the second CH₂ group to point upwards (away from the surface), Fig. 7. At low surface density of the TATA molecules it is energetically favorable if a maximum number of CH₂ groups within the alkyl chain get into close contact with the surface. Therefore, the alkyl group will adopt a sequence of anti and gauche conformations that would allow the chain to return back to the surface and to exhibit the usual adsorption pattern with the remaining CH₂ groups. But even the most favorable conformation (anti, gauche) doesn't allow to get into contact with the surface earlier as with the fourth CH₂ group [19]. Because of this geometric

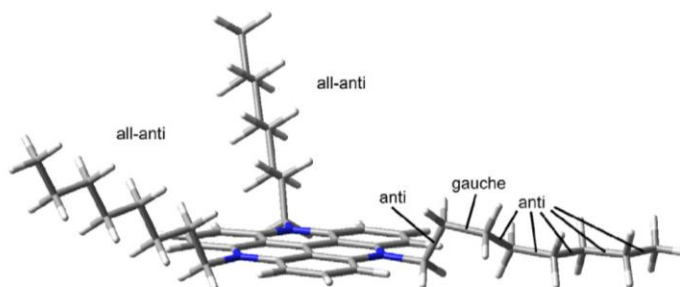


Fig. 7. Model calculation of the TATA cation with three octyl substituents calculated at the PBE/SVP level of density functional theory. The following constraints have been applied: The geometry of the TATA core with three propyl substituents in anti, anti conformation on a gold cluster of 170 gold atoms was fully optimized in D_{3d} symmetry [19]. Two of the propyl substituents were complemented to octyl in all anti conformation and one in anti, gauche, anti, anti, anti, anti, anti and again fully optimized. The all anti chains point away from the surface and the chain with one gauche conformation lies in plane with the TATA unit.

constraint only a fraction of the attached alkyl chain actually can bind to the surface and its contribution to the adsorption energy is significantly reduced. Hence, the typical surface adsorption of the alkyl chains is severely perturbed and the alkyl chains do not dominate the packing of the TATA molecules in the usual way e.g. if they are attached to planar aromatic rings. In particular for self-assembly of TATA with short chain peripheral groups from solution, where the TATA surface coverages can reach saturation, it may be energetically more favorable to maximize the density of the heterocyclic moieties on the surface. With increasing chain length the relative contribution of alkyl adsorption should increase, which qualitatively explains the increase in the intermolecular distances. It is interesting that the first structural crossover (from the $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ to the $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$) occurs for butyl chains, i.e., for the shortest chain where contact with the Au substrate becomes possible. For very long peripheral alkyl chains, which were not studied here, alkyl adsorption may become competitive again to the adsorption of the TATA platform and one may expect similar structures as found for the dehydrobenzo[12]annulene adlayers [35].

3.1. Conclusion

In previous studies we demonstrated that triazatriangulenium (TATA) platforms provide a very efficient and modular approach to mount free standing functional groups on Au(111) surfaces. A systematic STM study on TATA adsorbates now reveals that the intermolecular distances within the well-ordered adlayers can be tuned by the length of the alkyl substituents at the nitrogen atoms. This is of practical interest for adjusting the surface density of the functional vertical groups in the corresponding TATA-derivatives. Surprisingly, the intermolecular distances exhibit a stepwise rather than continuous increase as a function of the lengths of the alkyl side chains. This hints at a highly site-specific adsorption behavior of TATA derivatives. The gaps between the TATA molecules are not sufficiently large to allow for complete adsorption of the alkyl groups on the Au(111) surface. They rather extend into the regions above the neighboring molecules. Larger intermolecular spacings may be achieved with considerably larger alkyl chains or with stiffer peripheral groups, such as phenyl, or groups with stronger interactions, e.g. via hydrogen bonds.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge financial support by Deutsche Forschungsgemeinschaft via Sonderforschungsbereich 677.

References

- [1] C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8406.
- [2] M. Li, S. Ishihara, Q. Ji, M. Akada, J.P. Hill, K. Ariga, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13 (2012) 053001.
- [3] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103.
- [4] X. Stammer, K. Tonigold, A. Bashir, D. Käfer, O. Shekhah, C. Hülbusch, M. Kind, A. Groß, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 6445.
- [5] J. Liu, B. Schüpbach, A. Bashir, O. Shekhah, A. Nefedov, M. Kind, A. Terfort, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 4459.
- [6] L.-J. Wan, M. Terashima, H. Noda, M. Osawa, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3563.
- [7] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 130.
- [8] N.K. Chaki, K. Vijayamohan, *Biosens. Bioelectron.* 17 (2002) 1.
- [9] S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 16430.
- [10] K. Tamada, H. Akiyama, T.X. Wei, *Langmuir* 18 (2002) 5239.
- [11] J. Lahann, S. Mitragotri, T.-N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I.S. Choi, S. Hoffer, G.A. Somorjai, R. Langer, *Science* 299 (2003) 371.
- [12] T. Sakata, S. Maruyama, A. Ueda, H. Otsuka, Y. Miyahara, *Langmuir* 23 (2007) 2269.
- [13] J. Otsuki, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2311.
- [14] K. Suto, S. Yoshimoto, K. Itaya, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14976.
- [15] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O.M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 442.
- [16] S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 4481.
- [17] J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* 2010 (2010) 5041.
- [18] S. Kuhn, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges, O. Magnussen, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8880.
- [19] N. Hauptmann, K. Scheil, T.G. Gopakumar, F.L. Otte, C. Schütt, R. Herges, R. Berndt, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8814.
- [20] B.W. Laursen, F.C. Krebs, M.F. Nielsen, K. Bechgaard, J.B. Christensen, N. Harrit, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12255.
- [21] J.C. Martin, R.G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2252.
- [22] G.J. Su, R. Aguilar-Sanchez, Z. Li, I. Pobelov, M. Homberger, U. Simon, T. Wandlowski, *Chem. Phys. Chem.* 8 (2007) 1037.
- [23] J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R.J. Behm, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9307.
- [24] P. Maksymovych, O. Voznyy, D.B. Dougherty, D.C. Sorescu, J.T. Y. Jr., *Prog. Surf. Sci.* 85 (2010) 206.
- [25] H.E. Hoster, M. Roos, A. Breitruck, C. Meier, K. Tonigold, T. Waldmann, U. Ziener, K. Landfester, R.J. Behm, *Langmuir* 23 (2007) 11570.
- [26] T. Waldmann, R. Reichert, H.E. Hoster, *Chem. Phys. Chem.* 11 (2010) 1513.
- [27] P. Han, B.A. Mantooth, E.C.H. Sykes, Z.J. Donhauser, P.S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10787.
- [28] T.S. Chwee, M.B. Sullivan, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 134703.
- [29] Q. Chen, H.-J. Yan, C.-J. Yan, G.-B. Pan, L.-J. Wan, G.-Y. Wen, D.-Q. Zhang, *Surf. Sci.* 602 (2008) 1256.
- [30] A. Marchenko, Z.X. Xie, J. Cousty, L.P. Van, *Surf. Interface Anal.* 30 (2000) 167.
- [31] A. Marchenko, S. Lukyanets, J. Cousty, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 045414.
- [32] P. Wu, Q. Zeng, S. Xu, C. Wang, S. Yin, C.L. Bai, *Chem. Phys. Chem.* 2 (2001) 750.
- [33] K. Tahara, C.A. Johnson, T. Fujita, M. Sonoda, F.C. De Schryver, S. De Feyter, M.M. Haley, Y. Tobe, *Langmuir* 23 (2007) 10190.
- [34] E. Ghijsens, O. Ivashenko, K. Tahara, H. Yamaga, S. Itano, T. Balandina, Y. Tobe, S.D. Feyter, *ACS Nano* 7 (2013) 8031.
- [35] T. Balandina, K. Tahara, N. Sändig, M.O. Blunt, J. Adisojojoso, S. Lei, F. Zerbetto, Y. Tobe, S. De Feyter, *ACS Nano* 6 (2012) 8381.
- [36] D. Syomin, J. Kim, B.E. Koel, G.B. Ellison, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8387.
- [37] S.M. Wetterer, D.J. Lavrich, T. Cummings, S.L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* 08544 (1998) 9266.
- [38] R.J. Baxter, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Langmuir* 19 (2003) 7335.
- [39] S. Weigelt, J. Schnadt, A.K. Tuxen, F. Masini, C. Bombis, C. Busse, C. Isvoranu, E. Ataman, E. Isgaard, F. Besenbacher, T.R. Linderth, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5388.

Nach dieser Publikation wurde die TetradecylTATA-Plattform synthetisiert und im AK Magnussen, IEAP Kiel, von Reihaneh Amirbeigiarab Rastertunnelmikroskopisch untersucht.

Das Molekül konnte nach der Synthese nicht vollständig isoliert werden, es sind Rückstände des Tetradecylamins vorhanden (siehe Kapitel 3.2). Um geordnete Monolagen zu erhalten, musste die Einlegedauer des Goldsubstrats in die TetradecylTATA Lösung von 30-60 Minuten auf mindestens zwölf Stunden erhöht werden. Im Wesentlichen unterbindet das überschüssige Amin den Adsorptionsprozess der TetradecylTATA nicht. Abbildung 57(a) zeigt STM-Aufnahmen der TetradecylTATA-Adsorbatschicht mit hexagonal geordneten Domänen. Die intermolekularen Abstände innerhalb der hexagonalen Domänen betragen $(14.4 \pm 0.5) \text{ \AA}$ und es konnten keine Rotationsdomänen beobachtet werden. Dieser Wert und diese Beobachtung korrespondieren mit einer (5×5) Überstruktur.

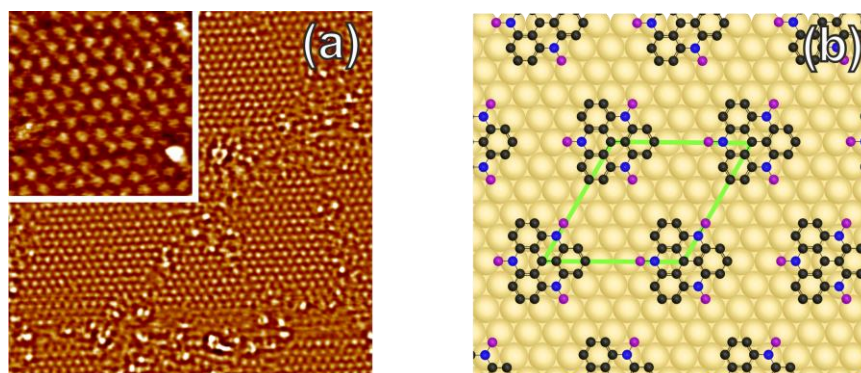


Abbildung 57: STM-Aufnahmen ($60 \times 60 \text{ nm}^2$ und $15 \times 15 \text{ nm}^2$) einer TetradecylTATA-Monolage mit einer (5×5) Überstruktur (a) und das dazugehörige Modell ($41 \times 30 \text{ nm}^2$) (b).

Die Monolagen der TetradecylTATA-Plattform stellen wieder eine Besonderheit dar, hier sind Domänen mit verschiedenen intermolekularen Abständen zu erkennen. Es überwiegt die (5×5) Überstruktur, allerdings konnte bei einer Probe auch eine Gitterkonstante von $(13.5 \pm 0.4) \text{ \AA}$ ermittelt werden (Abbildung 58). Hier waren Rotationsdomänen zu erkennen, die einen Winkel von $(19.5 \pm 1.4)^\circ$ zueinander aufwiesen. Intermolekularer Abstand und der Winkel zwischen den Rotationsdomänen korrespondieren mit einer $(\sqrt{21} \times \sqrt{21}) R10.9^\circ$ Überstruktur. Diese Überstruktur wurde auch schon bei Adsorbatschichten der Undecyl- und DodecylTATA-Plattform beobachtet.

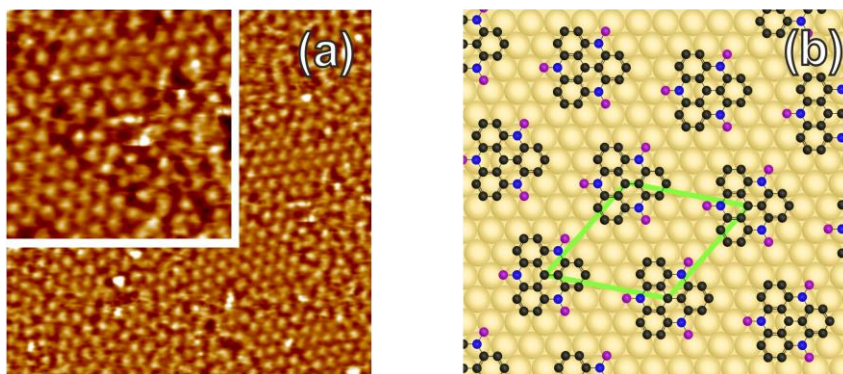


Abbildung 58: STM-Aufnahmen ($35 \times 35 \text{ nm}^2$ und $15 \times 15 \text{ nm}^2$) von einer Tetracycl-TATA-Monolage mit einer $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})$ R10.9° Überstruktur (a) und das dazugehörige Modell ($41 \times 33 \text{ nm}^2$) (b).

In Abbildung 59 ist die Koexistenz beider Überstrukturen gezeigt. In Abbildung 59(a), wie auch in Abbildung 59(b) ist die (5×5) Überstruktur violett und die $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})$ R10.9° Überstruktur grün gekennzeichnet. Die eingefärbten Balken markieren eine der drei Raumrichtungen der jeweiligen hexagonalen Überstrukturen. α ist dabei der Winkel zwischen den Domänen verschiedener Überstrukturen und beträgt $11.8 \pm 1.7^\circ$ (theoretisch 10.9°). In dem Modell in Abbildung 59(b) sind zur Vereinfachung nur die Molekülzentren als farbige Kugeln dargestellt.

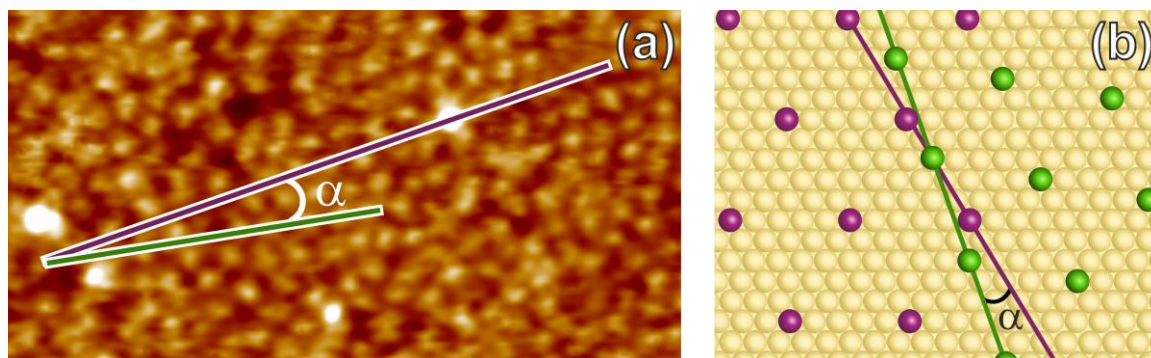


Abbildung 59: STM-Aufnahme ($16 \times 29 \text{ nm}^2$) einer Tetracycl-TATA-Monolage mit Domänen zweier verschiedener Überstrukturen (a). Der violette Balken bezeichnet eine der drei Raumrichtungen einer (5×5) Überstruktur, der grüne Balken kennzeichnet eine der drei Raumrichtungen der $(\sqrt{21} \times \sqrt{21})$ R10.9° Überstruktur. α ist der Winkel zwischen den beiden Domänen verschiedener Überstrukturen. Zur Veranschaulichung wurde der Winkel zwischen den Überstrukturen nochmal in einem Modell dargestellt (b).

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Eine aktualisierte Zusammenfassung aller intermolekularer Abstände und Überstrukturen von den verschiedenen TATA-Adsorbatschichten sind in Abbildung 60 dargestellt. Je länger die Seitenketten der Plattform sind, desto größer werden die Abstände der Plattformen untereinander. Somit kann je nach Platzbedarf einer senkrecht-stehenden funktionellen Gruppe (z.B. Azobenzol, Porphyrin, o.ä.) die passende Seitenkettenlänge gewählt werden. Der Zusammenhang zwischen Seitenkettenlänge und Gitterkonstante ist jedoch nicht linear, sondern erfolgt sprunghaft. Für eine ausführliche Diskussion dieser Gegebenheiten sei auf das Paper in Kapitel 8.1 verwiesen.^[132]

UndecylTATA und TetradecylTATA Adsichten weisen die Besonderheit von verschiedenen Domänen mit unterschiedlichen Überstrukturen auf. Die Domänengrößen liegen bei den anderen TATA-Monolagen im Bereich von bis zu 100 nm, bei den Adsorbatschichten mit mehreren Überstrukturen werden nur Domänengrößen bis zu 20 nm beobachtet. Die Koexistenz zweier Überstrukturen bei der TetradecylTATA, wie auch bei der UndecylTATA legt nahe, dass die Adsorptionseenthalpien beider Anordnungsmöglichkeiten ähnliche Werte aufweisen müssten.

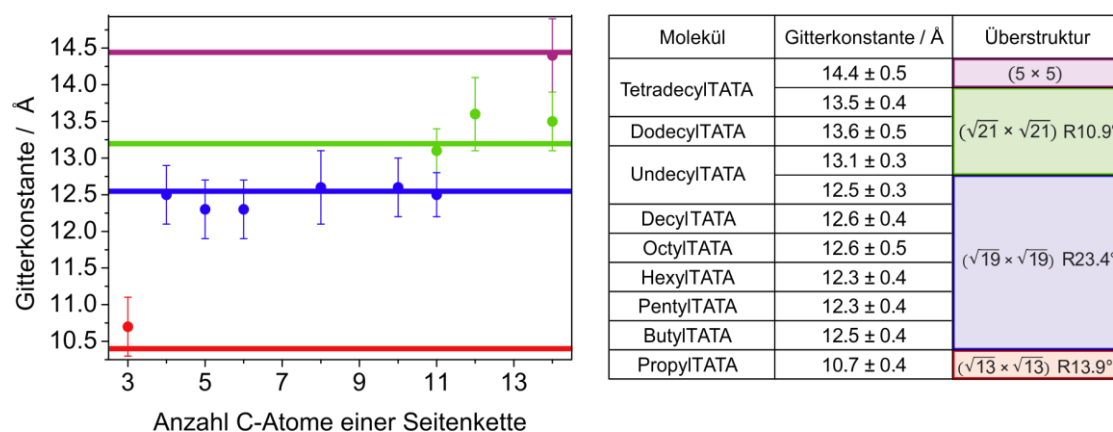


Abbildung 60: Auftragung der Gitterkonstante gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome einer Seitenkette (*links*) und tabellarische Auflistung aller TATA-Adsorbatschichten mit Gitterkonstanten und Überstrukturen (*rechts*).

8.2 STM von Trioxatriangulenen auf Au(111)

Wie in Kapitel 8.1 und 9.1 beschrieben, weisen die Seitenketten der TATA-Plattformen auf der Oberfläche keine definierte Ordnung auf. Trotzdem bilden diese Plattformen hoch geordnete Strukturen aus. Um diesen Adsorptionsprozess genauer zu verstehen, wurden Trioxatriangulene (TOTAs) ohne Seitenketten mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht.

Die TOTA-Plattformen unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften teilweise sehr deutlich von den verschiedenen TATA-Derivaten. Je nach Molekülmodifizierung und Anwendung ist eine der beiden Plattformvarianten geeigneter.

Beispielhaft für die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Plattform-Stammsysteme ist die Beständigkeit gegenüber Präparationsverfahren. So sollte das Plattform-Konzept für UHV-STM-Untersuchungen zugänglich gemacht werden, wobei die Präparation per Sublimation oder Elektrospray-Ionisation erfolgt. Die Azo-TATA-Plattformen lassen sich aufgrund des hohen Molekulargewichts nicht intakt sublimieren oder sprayen. Somit ist die Erweiterung des Plattform-Konzeptes unumgänglich. TOTA-Plattformen besitzen ein geringeres Molekulargewicht und lassen sich intakt sublimieren. Modifizierte TOTA-Plattformen mit Diethylamino-Funktionalitäten (DEATOTAs) bleiben größtenteils auch bei der Elektrospray-Ionisation intakt.

8.2.1 STM von Trioxatriangulenen auf Au(111) unter Umgebungsbedingungen

Adlayers based on molecular platforms of trioxatriangulenium

S. Kuhn, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges und O. Magnussen

Chem. Commun. **2011**, 47, 8880-8882.

DOI: 10.1039/c1cc12598b

Eigenanteil: Synthese und vollständige Charakterisierung der Moleküle, ergänzende Untersuchungen für die Präparation von Monolagen (z. B. Löslichkeitsuntersuchungen und Stabilitätsreihen).

Kurzdarstellung der Publikation

Zur Erweiterung des Plattform-Konzeptes wurden auch Trioxatriangulene synthetisiert und rastertunnelmikroskopisch untersucht. Die Synthesen von TOTA, Methyl-TOTA und DEATOTA sind literaturbekannt, wurden aber leicht variiert, wie in Kapitel 12.5.4 beschrieben.

Wie in folgender Veröffentlichung ausführlich beschrieben, besitzen TOTA und Methyl-TOTA-Plattformen ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie die TATA-Plattformen. Die intermolekularen Abstände und das Vorhandensein zweier Rotationsdomänen lassen auf eine $(\sqrt{19} \times \sqrt{19}) R23.4^\circ$ Überstruktur schließen, welche auch bei Butyl- bis DecylTATA beobachtet werden konnte. Diese erstaunlich großen lateralen Abstände weisen auch bei der Adsorption der TOTA-Plattform auf spezielle Adsorptionsplätze auf dem Goldgitter hin.

Auch die DEATOTA-Plattform bildet kommensurate Monolagen. Hier konnten verschiedene Überstrukturen beobachtet werden. Die Hauptüberstruktur, die die Monolage des DEATOTA-Kations auf einer Au(111)-Oberfläche mit einer Gitterkonstanten von $11.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$ ausbildet, kann einer (4×4) Überstruktur zugeordnet werden. Allerdings ist jedes dritte Molekül dieses Gitters nur schwach sichtbar oder gar nicht vorhanden. Die übrigen Moleküle bilden eine sogenannte Honigwabenstruktur mit einem intermolekularem Abstand von $19.7 \pm 0.4 \text{ \AA}$ aus, was einer $(\sqrt{48} \times \sqrt{48}) R30^\circ$ Überstruktur zugeordnet werden kann.

Cite this: *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8880–8882

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

Adlayers based on molecular platforms of trioxatriangulenium†

Sonja Kuhn,^a Ulrich Jung,^a Sandra Ulrich,^b Rainer Herges^{*b} and Olaf Magnussen^{*a}

Received 3rd May 2011, Accepted 21st June 2011

DOI: 10.1039/c1cc12598b

The platform approach for preparation of molecular adlayers with freestanding functional groups was extended to systems on the basis of the trioxatriangulenium ion. Self-assembled monolayers of these compounds were prepared on Au(111) surfaces and characterized by scanning tunneling microscopy, revealing highly-ordered structures.

Organic surface functionalization with defined vertical architecture is of considerable current interest.¹ We recently introduced the platform approach for preparation of well-ordered adlayers with freestanding functional groups on metal surfaces and illustrated its feasibility by employing derivatives of the triazatriangulenium (TATA) ion.^{2–5} The triangular-shaped TATA platform can be functionalized either vertically at the central carbon or laterally at the outer nitrogen atoms and thus serves as a chemically very modular and versatile template. Up to now, more than 30 TATA derivatives with different functional groups have been synthesized.⁴ Adlayers of these compounds have been studied by STM,^{2,3,5} different spectroscopies,⁵ and electrochemical methods.^{5,3} Using these techniques the TATA derivatives were shown to form hexagonally-ordered adlayers where the platforms adsorb flat on the metal substrate, the intermolecular distances can be varied by the attached side groups, and the central functional groups are oriented perpendicularly to the surface. Although this approach turned out to be an excellent method for preparation of highly-ordered functional adlayers, the employed TATA platforms have some disadvantages. First, it is not possible to prepare functional TATA adlayers by vacuum deposition, because they decompose below their sublimation point. This limits their applicability for studies under ultrahigh vacuum conditions. Second, the inevitably present side groups attached to the nitrogen atoms partially reside above the TATA layer and (for the employed alkane chains) do not seem to exhibit well-defined positions, which reduces the structural order in the adlayers.

In this work we use an alternative molecular platform system, derivatives of the trioxatriangulenium (TOTA) ion (Fig. 1), which does not have these disadvantages. TOTA is structurally closely related to TATA, but exhibits three oxygen atoms in the platform instead of nitrogen atoms with attached side groups and thus a significantly reduced molecular mass. Similarly as for TATA perpendicular as well as lateral functionalization is possible, although the latter only at *para* or *meta* positions of the benzene rings in the platform. The bond strength of vertically attached functional groups to the central carbon atom of the TOTA platform should be increased as compared to TATA, making these molecules better suited for adlayer preparation *via* vacuum deposition. The TOTA derivatives have been extensively studied since the 1960s,^{6–8} but up to now not in context of surface functionalization. As we will show in the following STM studies, highly-ordered adlayers of TOTA and functional TOTA derivatives can be prepared on Au(111) surfaces, demonstrating the feasibility to extend the platform concept to this new class of molecules.

In the experiments, the pure TOTA platform,^{6–8} a TOTA derivative with diethylamine side groups (DEA₃-TOTA⁸), and a vertically methyl-functionalized TOTA (Me-TOTA⁷) were employed (Fig. 1), which were synthesized as described in the literature. The ionic species (TOTA and DEA₃-TOTA) were synthesized as BF₄[–] salts. All compounds were characterized by NMR and mass spectroscopy and have a purity of >99%. The vertically functionalized Me-TOTA was found to be stable upon sublimation at 88 °C, as confirmed by NMR spectroscopy. Adlayers of these compounds were prepared on single-crystalline Au(111) substrates, cleaned by flame annealing, by 30 to 60 min immersion into solutions of the molecules in ethanol or dichloromethane and subsequent rinsing with the solvent. STM studies were performed under ambient conditions with a PicoPlus STM and Pt/Ir tips. The measurements were carried out in constant current mode at tunneling currents of 30 to 80 pA and bias voltages of 200 to 400 mV. Lateral drift in the STM images was corrected with a dedicated software.

STM images of TOTA (Fig. 2a) and Me-TOTA adlayers (Fig. 2b and c2), prepared by immersion in a 1 mM solution of

^a Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Leibnizstraße 19, 24118 Kiel, Germany. E-mail: magnussen@physik.uni-kiel.de; Fax: +49 431 880 4884; Tel: +49 431 880 5579

^b Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany. E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de; Fax: +49 431 880 1558; Tel: +49 431 880 2440

† This article is part of the ChemComm 'Molecule-based surface chemistry' web themed issue.

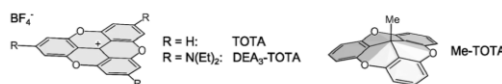


Fig. 1 TOTA derivatives used for preparation of adlayers on Au(111).

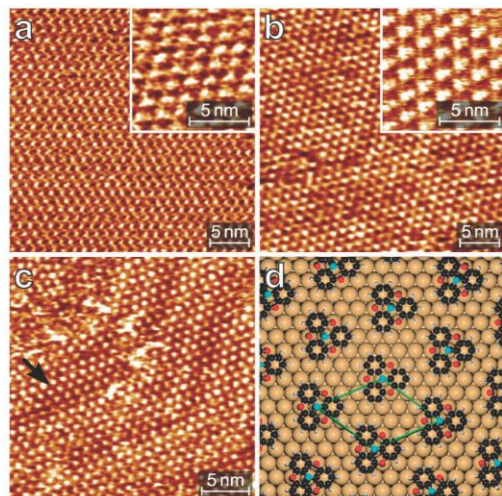


Fig. 2 STM images of (a) TOTA and (b,c) Me-TOTA adlayers on Au(111). (d) Structural model of these adlayers.

the compounds in dichloromethane at room temperature, show simple hexagonal structures with lattice constants of 11.9 ± 0.5 Å and 12.8 ± 0.2 Å, respectively. Two rotational domains are observed. These structural parameters are in good agreement with a commensurate $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ superstructure (see Fig. 2d), as also previously identified for Oct₃-TATA adlayers.^{2,3,5} High-resolution STM images (Fig. 2a and b, inset) reveal the triangular shape of the molecules, indicating a planar adsorption of the bare and vertically functionalized platforms and a uniform orientation of the molecules. As in our previous studies of TATA adlayers,^{3,5} no indications for the BF_4^- counter ions were found. Most probably, these are not coadsorbed on the surface, which can be explained by charge transfer from the substrate to the adsorbate molecules. The overall structural quality of the adlayers is very high, with typical domain sizes of >100 nm and a low density of point defects, exceeding even that of TATA adlayers.³ This suggests a higher surface mobility of TOTA as compared to TATA platforms, which may be explained by a lower adsorption energy expected for the former species.

Whereas the lateral structures of TOTA and Me-TOTA seem to be identical, a notable difference is found in their interaction with the Au substrate: in the presence of the TOTA adlayer the Au(111) surface does not exhibit the “herringbone” reconstruction, indicating that the latter is lifted by the molecule–substrate interactions. In contrast, large “herringbone” reconstructed areas can be observed in STM images of Au(111) covered by Me-TOTA adlayers, as illustrated in Fig. 2c, where the characteristic double stripe pattern associated with the $(22 \times \sqrt{3})$ unit cell of this surface reconstruction⁹ is superimposed on the smaller hexagonal adlayer structure. The weaker Me-TOTA surface interaction suggested by these observations may potentially originate in the less planar shape of this functionalized molecule as

compared to TOTA or the different charge state. Otherwise, the morphology of the Au substrate is only marginally affected by the formation of these adlayers, similarly as for TATA adlayers.³

A surprising result of these studies is the relatively low surface density of the TOTA and Me-TOTA adlayers of 0.053 monolayers (ML). In particular, this is significantly lower than that of Pr₃-TATA adlayers, which form a $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ superstructure with a coverage of 0.077 ML,³ although both the bare TATA and TOTA platforms exhibit virtually identical dimensions. Obviously, the molecular arrangement is not solely determined by packing constraints, but by more complex effects, involving interactions with the Au substrate. The simple commensurate superstructure found for these adlayers implies a well-defined adsorption geometry, where the platform molecules occupy specific sites of the substrate. Support for this comes from a detailed inspection of the adlayer structure on reconstructed surface areas. Here, the in-plane modulation of the positions of the Au surface atoms, which change within the $(22 \times \sqrt{3})$ unit cell from fcc *via* bridge to hcp sites relative to the underlying bulk lattice,⁹ is mimicked by an analogous lateral modulation within the adlayer (see the row indicated by an arrow in Fig. 2c). This provides clear evidence for a highly site-specific adsorption of the TOTA platform. Whether this is caused by an influence of the adsorption geometry on the dispersive interactions (*e.g.* a site-dependent variation of the molecule–surface spacing) or by local bonding (*e.g.* involving the O atoms of the platforms) is currently not clear, however.

Also for the laterally functionalized DEA₃-TOTA molecules self-assembly of adlayers from solution was possible under the same conditions. However, preparing adlayers of these molecules by the same method as that of the TOTA and Me-TOTA adlayers resulted in poorly ordered structures, exhibiting only

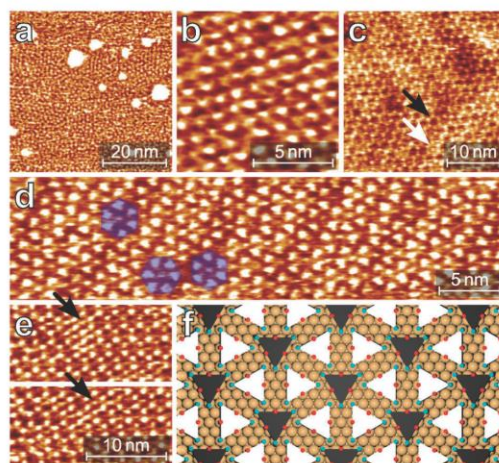


Fig. 3 STM images of DEA₃-TOTA adlayers on Au(111), showing the (a) disordered adlayer, (b) the hexagonal adlattice, and (c) the “honeycomb” superstructure. High-resolution images showing (d) the molecular orientations and (e) dynamic fluctuations in the adlayer. (f) Model of the “honeycomb” structure.

local order or small hexagonally-ordered domains (Fig. 3a). In contrast, for samples prepared from diluted solution at elevated temperatures (10 μ M solution in ethanol at 60°), highly-ordered adlayers are found. The predominant structural motive is a hexagonal lattice with an intermolecular spacing of 11.3 ± 0.3 Å (Fig. 3b). Together with the absence of different rotational domains and the parallel orientation of this adlattice to the Au substrate lattice (determined by comparison with the underlying Au reconstruction), this spacing is in excellent agreement with a (4×4) adsorbate structure. Surprisingly, the corresponding coverage of 0.063 ML is slightly higher than that of the smaller TOTA platform. Again this may be caused by the combined influence of the highly site-specific bonding of these molecules and steric effects. The “herringbone” reconstruction of the Au substrate beneath the DEA₃-TOTA adlayers is almost perfectly preserved, indicating that the interactions between the substrate and adsorbate molecules are weaker than in adlayers of the two other compounds.

In the majority of the STM images a more complex structural arrangement is observed, however (Fig. 3c). Here every third platform molecule of the (4×4) lattice appears less pronounced (Fig. 3c, white arrow) or to be missing completely (Fig. 3c, black arrow). The remaining molecules form a well defined “honeycomb” superstructure, which has a lattice constant of 19.7 ± 0.4 Å and corresponds to a $(\sqrt{48} \times \sqrt{48})R30^\circ$ structure relative to the Au substrate lattice. According to high-resolution images the six molecules of each “honeycomb” are either oriented with one corner to the center or all rotated by a distinct angle, resulting in an arrangement where the edges of the triangular shaped molecules are roughly parallel (examples marked by blue hexagons in Fig. 3d). The different molecular rotations seem to coexist without clear phase separation and may change dynamically under ambient conditions. Independent of the rotation, all molecules in the “honeycomb” network can be placed with the O and N atoms of the DEA₃-TOTA platform occupying identical sites on the Au(111) substrate. As an example, this is shown for the case of unrotated molecules in Fig. 3f. In contrast, molecules in the center of the “honeycombs” have to reside on different, apparently less favorable sites. Additionally, occupation of these positions may be impeded by steric hindrances, caused by the attached ethyl groups. Both of these

effects may lead to the apparently lower stability of platform molecules in these positions, manifesting in the lower occupancy of the “honeycomb” centers. Furthermore, pronounced dynamic fluctuations of the molecules in these sites are observed, as e.g. visible in the two subsequently recorded images in Fig. 3e, where molecules can be seen to hop to neighboring “honeycomb” centers (example marked by arrows). The less pronounced appearance and the observation of sudden changes (within one scan line) of platforms in “honeycomb” centers likewise may be explained by a high mobility of these molecules. The total occupancy of these centers seems to vary locally and with sample preparation, leading to coverages in between that of the pure “honeycomb” network (0.042 ML) and of the full (4×4) structure. Hence, these data may be rationalized by a dynamic molecular network with two molecular sites of different stability.

In summary, we have shown that derivatives of the trioxatriangulenium ion form highly ordered adlayers on Au(111) surfaces. This extension of the platform concept demonstrates its wide-ranged applicability and opens up new perspectives for the preparation of such functional adlayers.

We gratefully acknowledge financial support by Deutsche Forschungsgemeinschaft *via* Sonderforschungsbereich 677.

Notes and references

- 1 C. Wöll, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 8406–8408.
- 2 B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 442–443.
- 3 S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4481–4487.
- 4 J. Kubitschke, C. Näther and R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 5041–5055.
- 5 U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tuczek, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *Langmuir*, 2011, **27**, 5899–5908.
- 6 J. C. Martin and R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2252–2256.
- 7 M. Lofthagen, R. VernonClark, K. K. Baldrige and J. S. Siegel, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 61–69.
- 8 B. W. Laursen, F. C. Krebs, M. F. Nielsen, K. Bechgaard, J. B. Christensen and N. Harrit, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12255–12263.
- 9 J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl and R. J. Behm, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1990, **42**, 9307–9318.

8.2.2 STM von Trioxatriangulenen auf Au(111) unter Tieftemperatur-UHV-Bedingungen

Die Rastertunnelmikroskopie unter Tieftemperatur-UHV-Bedingungen bietet einige Vorteile gegenüber STM unter Umgebungsbedingungen. Durch Minimierung bildverschlechternder Effekte (z.B. thermische Drift oder Stöße zwischen Spitze und Luftmolekülen) werden eine verbesserte Auflösung und schnellere Scanraten erreicht. Allerdings bedeutet das Messen bei diesen Bedingungen auch einen immensen experimentellen Aufwand. Die STM-Messungen unter Tieftemperatur-UHV-Bedingungen wurden im AK Berndt, IEAP Kiel, von Kristof Buchmann und Torben Jasper-Tönnies durchgeführt. Hier stehen zwei mögliche Präparationsbedingungen zur Verfügung – die Präparation mittels Elektrospray-Ionisation und mittels Sublimation. Bei diesen Präparationsmethoden ist der Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängig von der Zeit, in der die Probe in den Molekülstrahl gerichtet ist. Diese Messungen sollen primär der Aufklärung der elektronischen und geometrischen Struktur einzelner Moleküle auf Oberflächen dienen und nicht der konkreten Auswertung von Überstrukturen in dicht gepackten Monolagen.

8.2.2.1 Präparation mittels Elektrospray-Ionisation

Für die Präparationsmethode der Elektrospray-Ionisation sind die DEATOTA-Derivate am besten geeignet. ESI-MS-Spektren zeigen, dass sich die Moleküle intakt detektieren lassen. 12c-Funktionalisierte TATA- oder TOTA-Plattformen bleiben hierbei größtenteils nicht intakt. Man erhält die Fragmente der reinen Plattformen ohne 12c-Funktionalisierung. Die ESI-MS-Spektren der DEATOTA-Derivate zeigen auch das reine DEATOTA-Fragment (498 g/mol), allerdings handelt es sich hierbei um maximal 10 %. Mindestens 90 % der Moleküle bleiben somit intakt. Bei der Präparation mittels ESI kann kurz vor Auftreffen des Moleküls auf die Au(111)-Oberfläche ein Massenspektrum aufgenommen werden (siehe Abbildung 61) und mit einem Filter kann je nach Molekulargewicht separiert werden, welche Moleküle zur Oberfläche gelangen können.

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

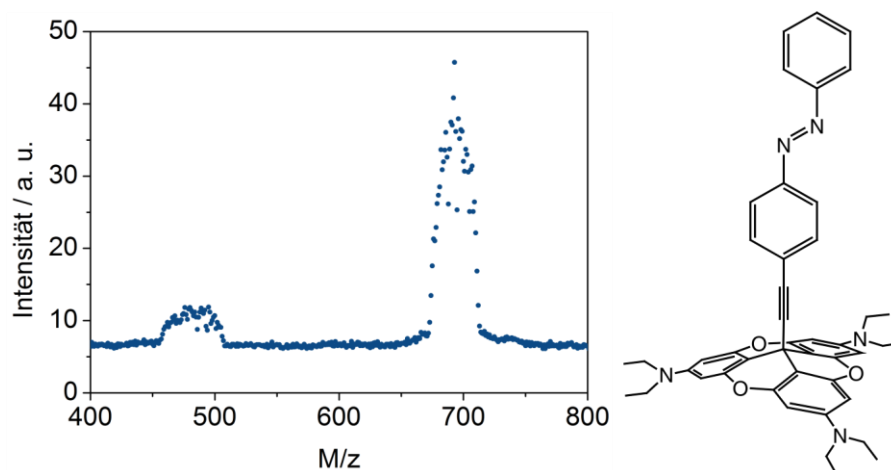


Abbildung 61: ESI-Massenspektrum, aufgenommen direkt vor Auftreffen der Azo-DEATOTA-Moleküle auf eine Au(111)-Oberfläche. Zu sehen ist das DEATOTA-Fragment (498 g/mol) und der Molekülpeak der Azo-DEATOTA-Plattform (704 g/mol).

In Abbildung 62 sind UHV-STM-Bilder einer mit Azo-DEATOTA-Plattform präparierten Au(111)-Oberfläche gezeigt. Im Übersichtsbild (a) sind außer der *herringbone*-Struktur der Goldoberfläche mehrere Strukturen mit unterschiedlichen Durchmessern und verschiedenen scheinbaren Höhen zu erkennen. Die wesentlichen Strukturen sind in Abbildung 62(b) und Abbildung 62(c) nochmal detaillierter gezeigt. Die dreieckige Struktur in Abbildung 62(b) hat einen Durchmesser von ungefähr 2 nm, eine scheinbare Höhe von 1.8 Å und wird der DEATOTA-Plattform ohne Azobenzoleinheit zugeordnet. Die meisten dieser Moleküle ordnen sich zwischen den näher aneinander liegenden Streifen der *herringbone*-Struktur an. STS (Rastertunnelspektroskopie)-Messungen an der Diethylamino-Funktion und in der Molekülmitte haben außerdem ergeben, dass das LUMO im gesamten Molekül delokalisiert ist und dass das HOMO überwiegend in den Diethylamino-Funktionalitäten lokalisiert sein muss.

Die Erscheinungsform des Moleküls in Abbildung 62(c) variiert stark (von länglich bis rund) und scheint nur die derzeitige Form der Spitze widerzuspiegeln. Die Abmessungen der Struktur sind abhängig vom verwendeten Messmodus. So weist die Struktur im *constant-current* Messmodus einen Durchmesser von 4 nm und eine scheinbare Höhe von 9 Å auf. Im *constant-height* Modus wurde ein Durchmesser von 2 nm und eine scheinbare Höhe von 6 Å gemessen. Es wird deutlich, dass das Molekül kleiner sein muss als im *constant-current* Modus gemessen und dass es eine runde Geometrie aufweist. Diese Struktur wird der Azo-DEATOTA-Plattform zugeordnet.

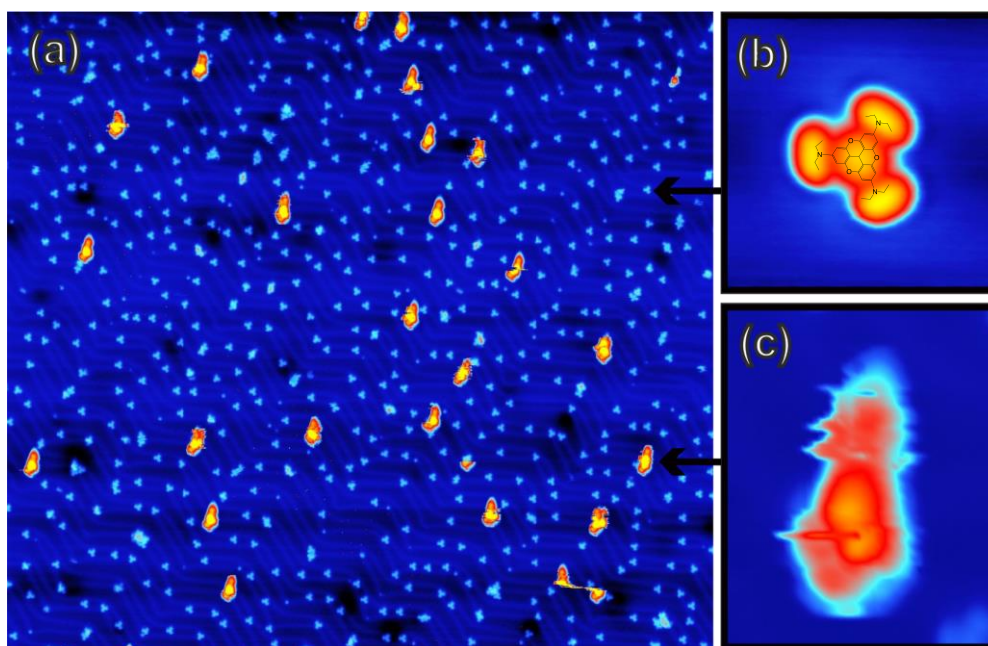


Abbildung 62: UHV-STM-Aufnahmen einer mit Azo-DEATOTA präparierten Au(111)-Oberfläche
(a) 180 x 160 nm², (b) 4 x 4 nm², (c) 8 x 10 nm².

Betrachtet man erneut das Übersichtsbild, so fällt auf, dass es sich bei nur etwa drei Prozent der Moleküle um intakte Azo-DEATOTA-Plattformen handelt. Der größte Teil der zu beobachtenden Moleküle sind DEATOTA-Plattformen ohne Azobenzoleinheit. Die Azobenzoleinheiten der gespaltenen Plattformen scheinen direkt zu sublimieren oder an den Stufenkanten zu adsorbieren, denn auf den flachen Terrassen der Au(111)-Oberfläche sind diese Fragmente nicht zu beobachten. Dass die Moleküle größtenteils gespalten werden, kann an ihrer kinetischen Energie liegen, mit der sie auf der Oberfläche auftreffen oder an einer Destabilisierung des Moleküls durch die Adsorption auf der Goldoberfläche.

Neben den oben beschriebenen Molekülen wurde die Phenyl-DEATOTA-Plattform vermessen. Dieses Molekül ist wesentlich kleiner als die Azo-DEATOTA-Plattform und besitzt keinen Ethinyl-Spacer. ESI/MS-Spektren dieser Substanz zeigen keine Fragmentierung. Auch das Massenspektrometer, welches die ionisierten Moleküle kurz vor Auftreffen auf die Oberfläche vermisst, zeigt kein DEATOTA-Fragment (Abbildung 63).

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

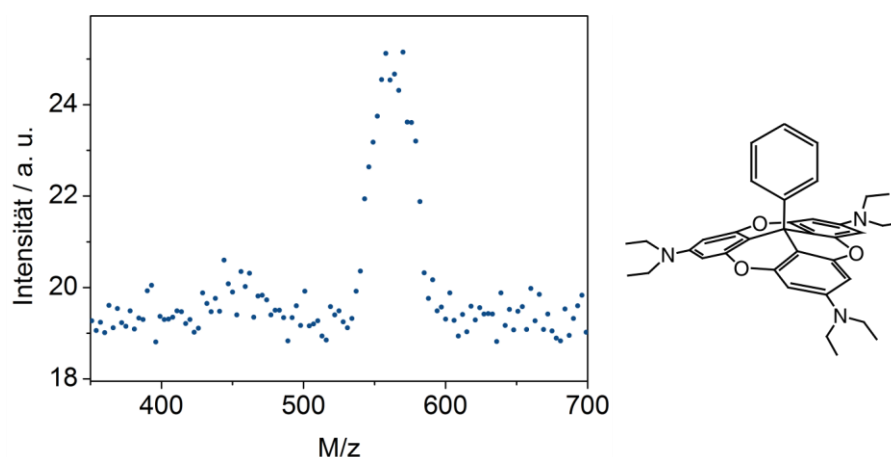


Abbildung 63: Massenspektrum, aufgenommen direkt vor der Präparation von Phenyl-DEATOTA-Plattform mittels ESI auf eine Au(111)-Oberfläche. Es ist ausschließlich der Molekülpeak bei 576 g/mol zu erkennen, es findet keine Fragmentierung zur DEATOTA-Plattform (498 g/mol) statt.

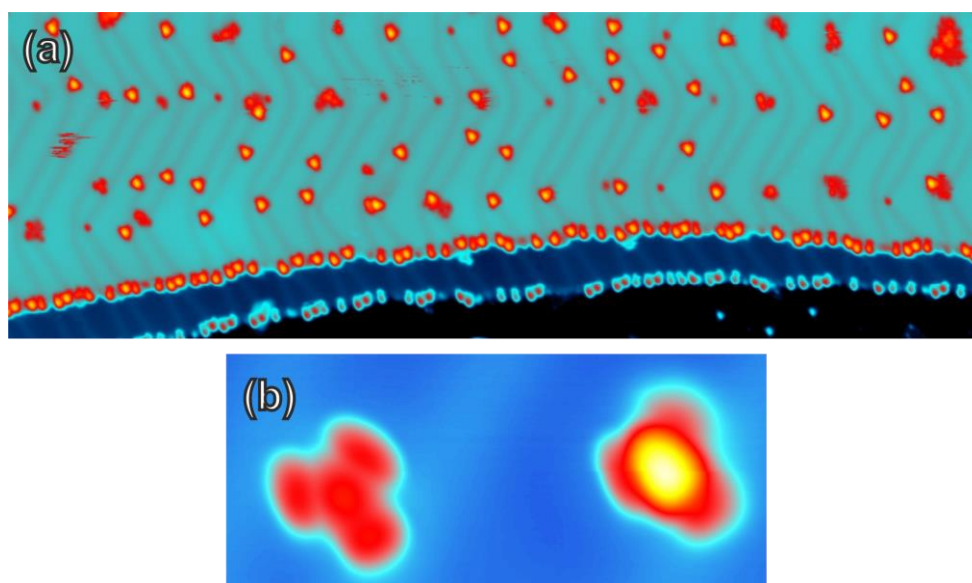


Abbildung 64: UHV-STM-Aufnahmen einer mit Phenyl-DEATOTA präparierten Au(111)-Oberfläche (a) 130 x 43 nm², (b) 9 x 4 nm².

Die STM-Bilder der Phenyl-DEATOTA sind in Abbildung 64 gezeigt. Im Wesentlichen sind auch hier zwei verschiedene Strukturen zu erkennen. Diese sind in Abbildung 64(b) hervorgehoben. Zum einen ist das DEATOTA-Fragment zu erkennen (Abbildung 64(b) links), welches die gleichen Parameter aufweist wie in der Messung der Azo-DEATOTA. Zum anderen ist eine weitere Struktur zu erkennen, die ebenfalls einen Durchmesser von 2 nm aufweist. Diese Struktur wird

der Phenyl-DEATOTA zugeordnet und weist eine scheinbare Höhe von 3 Å auf. Diese Moleküle adsorbieren bevorzugt an den Stufenkanten der Au(111)-Oberfläche und in den Ecken der *herringbone*-Rekonstruktion.

Bei über 99 % der vorhandenen Moleküle auf der Oberfläche handelt es sich um intakte Phenyl-DEATOTA-Plattformen. Somit ist die Phenyl-DEATOTA-Plattform stabiler gegenüber den Präparationsbedingungen als das Azo-DEATOTA-Molekül.

8.2.2.2 Präparation mittels Sublimation

Für die Präparation mittels Sublimation sind von den Plattform-Molekülen ausschließlich die TOTA-Derivate geeignet. Diese wurden vorab Sublimationstests unterzogen, welche ergaben, dass alle hier mittels STM untersuchten TOTA-Derivate vollständig intakt sublimieren und resublimieren. 12c-Funktionalisierte TATA- oder DEATOTA-Plattformen sublimieren/resublimieren nicht intakt.

STM-Aufnahmen des präparierten TOTA-Kations sind in Abbildung 65(a) gezeigt. Auch hier ist die dreieckige Struktur des Moleküls zu erkennen. Das Tetrafluorborat-Gegenion kann auf der gesamten Oberfläche nicht beobachtet werden. Entweder fungiert nun die Goldoberfläche als Gegenion oder sie kompensiert die Ladung zumindest teilweise. Gegen eine vollständige Ladungskompensation spricht die Abstoßung der Moleküle untereinander. Auch vorläufige DFT-Rechnungen aus der Arbeitsgruppe Tkatchenko ergeben ein teilweise geladenes TOTA-Molekül auf der Goldoberfläche.^[147] Die intermolekularen Abstände der einzelnen Moleküle sind bedeckungsabhängig, betragen hier zwischen 22 und 38 Å und es findet bei dieser Bedeckungsdichte keine Inselbildung statt. Das ist bei allen Bedeckungsdichten unterhalb einer Monolage der Fall. Diese intermolekularen Abstände der TOTA-Plattformen sind weitaus größer als bei den nasschemisch präparierten Adsorbatschichten.

In Abbildung 65 ist die Farbskala der STM-Aufnahmen gezeigt. Diese gilt für alle abgebildeten TOTA-Messungen mit Ausnahme von Abbildung 67, bei der eigene Farbskalierungen abgebildet sind. Flach erscheinende Gebiete der STM-Aufnahmen sind somit schwarz und hoch erscheinende Umgebungen gelb eingefärbt.

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

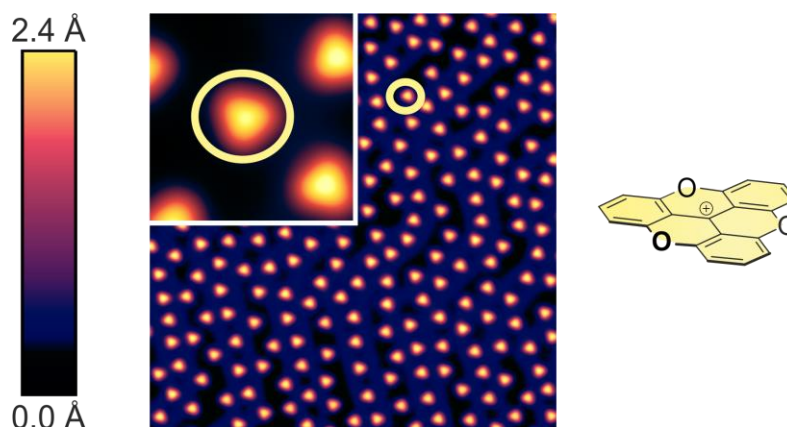


Abbildung 65: STM-Aufnahmen der TOTA-Plattform auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. 43 x 43 nm², Spannung: - 1 V und Farbskala: 0 - 2.4 Å; 4.3 x 4.3 nm², Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 2.2 Å.

Bei der Methyl-TOTA- und Ethyl-TOTA-Plattform (Abbildung 66) lagern sich die Moleküle zu Inseln zusammen. Es treten Domänen mit hexagonalen Strukturen auf, in denen der intermolekulare Abstand 9.6 ± 0.5 Å beträgt. Des Weiteren sind Rotationsdomänen zu erkennen. Diese Gegebenheiten sind in Übereinstimmung mit einer $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ Überstruktur. Außerdem sind honigwabentartige Strukturen vorhanden, in denen sich die Moleküle entlang der *herringbone*-Rekonstruktion anordnen. Innerhalb dieser Domänen beträgt der intermolekulare Abstand 9.4 ± 0.5 Å.

In Abbildung 66(b) sind einzelne TOTA-Plattformen zu erkennen, obwohl die Ethyl-TOTA-Moleküle den üblichen Präparationsbedingungen quantitativ standhalten. Ursache für den Anteil von 2 % TOTA-Molekülen auf der Oberfläche ist hier ein 48 Stunden andauerndes Heizen knapp unter der Verdampfungstemperatur und 2 Stunden andauerndes Heizen oberhalb der Verdampfungstemperatur, um minimale Verunreinigungen zu entfernen. Diese Heizprozedur lässt einen Teil der Moleküle zerfallen, so dass auch unfunktionalisierte TOTA-Fragmente auf der Oberfläche vorgefunden werden können.

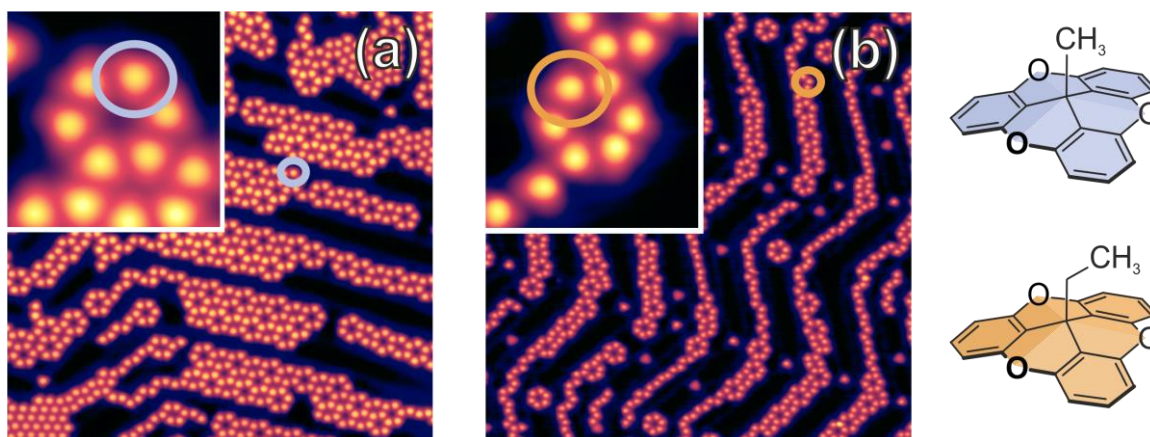


Abbildung 66: STM-Aufnahmen der Methyl-TOTA-Plattform (a) und der Ethyl-TOTA-Plattform (b) auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. (a): 43 x 43 nm², Spannung: - 1 V und Farbskala: 0 - 2.7 Å; 4.3 x 4.3 nm², Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 2.4 Å, (b): 43 x 43 nm², Spannung: - 1 V und Farbskala: 0 - 3.3 Å; 4.3 x 4.3 nm², Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 2.7 Å.

Wie bereits erwähnt ist der Bedeckungsgrad davon abhängig, wie lange die Probe dem Molekülstrahl zugewandt ist. Verlängert man diese Zeit, so können dicht gepackte Strukturen erhalten werden. In Abbildung 67 sind solche Monolagen der Methyl-TOTA-Plattform auf Ag(111) und Au(111) gezeigt. Auf Ag(111)-Oberflächen bilden sich große wagenradartige Strukturen aus. Diese bestehen aus sechs Dreiecken, die sich zu einem Hexagon anordnen. Die Striche in Abbildung 67 kennzeichnen die um 60° zueinander geneigten Achsen eines perfekten Hexagons. Die Strichlänge entspricht den aus den Molekülen der Monolage gebildeten Strukturen. Wie in Abbildung 67(a) auf Ag(111) gezeigt, weist jedes der Dreiecke eine Kantenlänge von ungefähr 42 Molekülen auf. Innerhalb eines Dreiecks sind mit Ausnahme von wenigen Defektstellen die Moleküle in einer $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ R13.9° Überstruktur angeordnet. Auch auf Au(111)-Oberflächen werden, wie in Abbildung 67(b) gezeigt, hexagonale Strukturen ausgebildet. Allerdings können hier drei unterschiedliche Strukturen mit wesentlich kleineren Domänen beobachtet werden. Außerdem ist die *herringbone*-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche deutlich zu erkennen. Die mit der Ziffer 1 gekennzeichnete Domäne besteht aus Dreiecken mit 7-12 Molekülen pro Kante, die ebenfalls in einer $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ R13.9° Überstruktur angeordnet sind. Domäne 2 bzw. 3 bestehen aus noch kleineren Hexagonen mit einer Kantenlänge von 3 bzw. 2 Molekülen pro Dreieckseite. In beiden Fällen stimmt der Rotationswinkel nicht mit

einer ($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) R13.9° Überstruktur überein, sondern beträgt 17.1° bzw. 20.6°. Ursache für die weniger großen Domänen regelmäßiger Anordnung auf der Au(111)-Oberfläche als auf Ag(111)-Oberflächen scheint die *herringbone*-Rekonstruktion zu sein, da auf Au(111) wesentlich mehr Defektstellen auch innerhalb der Dreiecke beobachtet werden können.

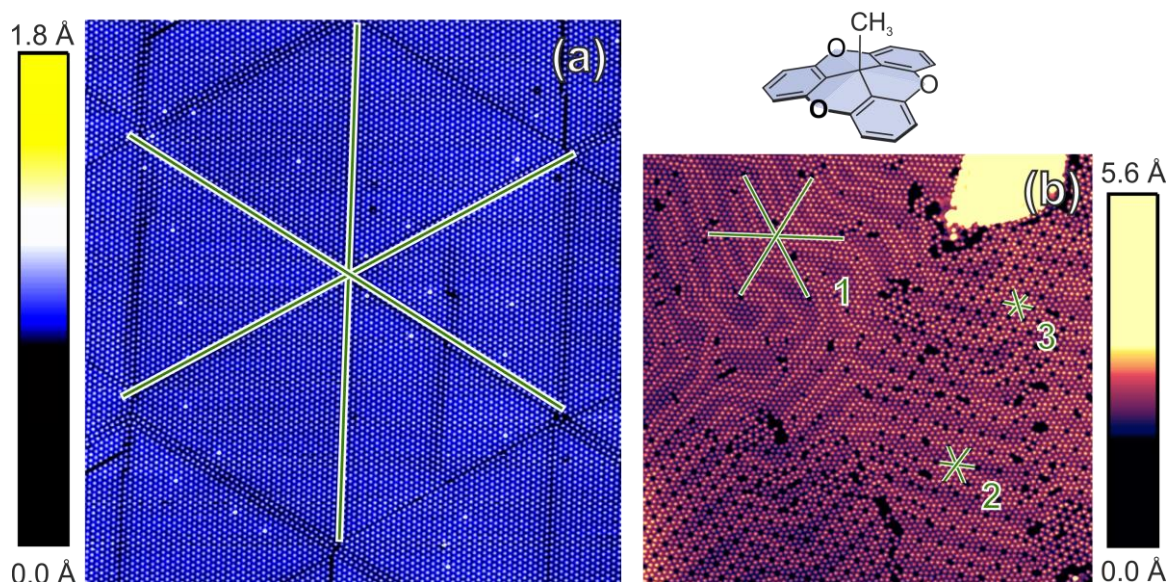


Abbildung 67: STM-Aufnahmen der Methyl-TOTA-Plattform (a) auf Ag(111) und (b) auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. (a) 94.5 x 94.0 nm², Spannung: 1 V; (b) 79.3 x 75.0 nm², Spannung: 100 mV.

In Abbildung 68 sind STM-Aufnahmen von H-TOTA (a) und HO-TOTA (b) gezeigt. Bei H-TOTA sind zwei verschiedene Spezies zu erkennen. Zum einen die Moleküle, die sich in Inseln anordnen. Hierbei handelt es sich um die H-TOTA-Plattformen (beispielhaft in Abbildung 68(a) grün eingekreist). In diesen dichter gepackten Domänen beträgt der intermolekulare Abstand wieder 9.5 ± 0.5 Å. Die zweite Spezies (in Abbildung 68(b) gelb eingekreist) sind TOTA-Plattformen ohne das Wasserstoffatom in 12c-Position. Scheinbare Höhe und spektroskopische Merkmale stimmen mit denen der TOTA-Plattform überein. Wie auch bei den STM-Aufnahmen des TOTA-Kations scheinen sich die einzelnen Moleküle voneinander abzustößen und weisen nahezu doppelt so große intermolekulare Abstände auf als die dichter gepackten Strukturen der 12c-funktionalisierten Plattformen. Die H-TOTA-Plattform lässt sich nach Auswertung der NMR-Untersuchungen intakt sublimieren und resublimieren, nach dem Auftreffen auf die Goldoberfläche sind allerdings nur noch ungefähr 31 ± 9 % der Moleküle intakt.

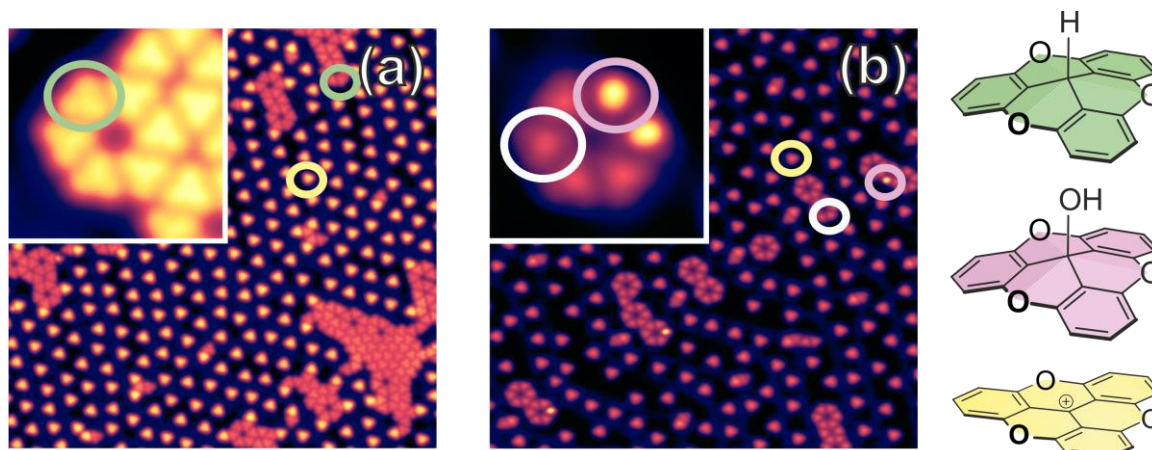


Abbildung 68: STM-Aufnahmen der H-TOTA-Plattform (a) und der HO-TOTA-Plattform (b) auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. (a): 43 x 43 nm², Spannung: - 1 V und Farbskala: 0 - 2.4 Å; 4.3 x 4.3 nm²: Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 1.7 Å, (b) 43 x 43 nm², Spannung: 130 mV und Farbskala: 0 - 3.1 Å; 4.3 x 4.3 nm², Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 3.1 Å.

STM-Aufnahmen der HO-TOTA-Plattform sind in Abbildung 68(b) gezeigt. Hier können drei verschiedene Spezies beobachtet werden. Bei der rosafarben eingekreisten Spezies handelt es sich um die intakte HO-TOTA, diese ist nur zu ungefähr einem Prozent vorhanden. Die zweite, gelb eingekreiste Spezies ist die 12c-unfunktionalisierte TOTA-Plattform, die zu $64 \pm 5 \%$ vorliegt. Eine dritte Spezies, hier ein Beispiel farblos eingekreist, liegt zu $35 \pm 5 \%$ vor und bildet dicht gepackte Strukturen mit einem intermolekularen Abstand von $9.5 \pm 0.5 \text{ Å}$. In diesen Domänen sind auch die HO-TOTA-Plattformen vorzufinden. Die exakte Struktur konnte bisher nicht aufgeklärt werden, aber es muss sich um eine TOTA artige Spezies handeln. Die dreieckige Form, Größe und scheinbare Höhe sind zu denen der Plattform Moleküle ähnlich. Außerdem kann die unbekannte Spezies durch die STM-Spitze mittels Spannungsimpulsen irreversibel zu der TOTA-Plattform modifiziert werden. Es wäre möglich, dass es sich bei der unbekannten Spezies um eine TOTA-Plattform in einem anderen elektronischen Zustand handelt. Da diese Plattform Inseln bildet und keine Abstoßung gegeneinander aufweist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um ein annähernd neutrales Molekül handelt. Um diese Struktur zu identifizieren, sind weitere Untersuchungen nötig und es werden zurzeit quantenmechanische Rechnungen durchgeführt.

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

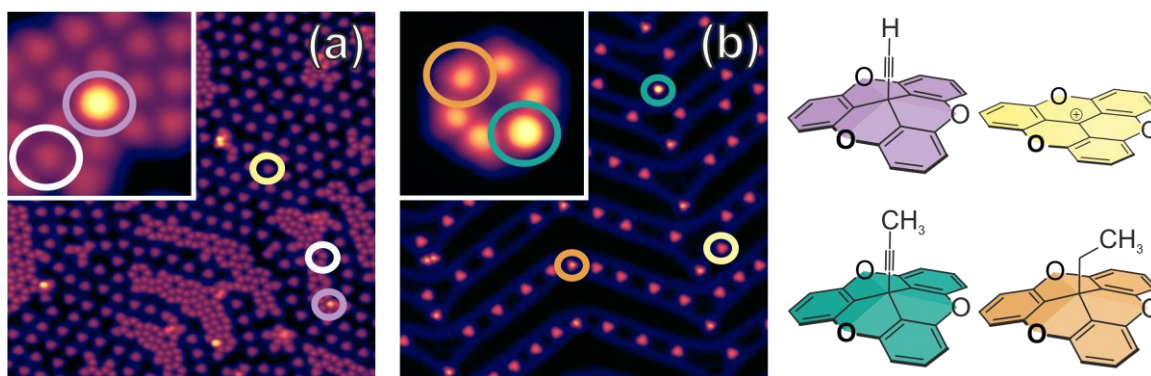


Abbildung 69: STM-Aufnahmen der Ethinyl-TOTA-Plattform (a) und der Propinyl-TOTA-Plattform (b) auf Au(111) unter UHV-Bedingungen. 43 x 43 nm²: Spannung: - 1V und Farbskala: 0 - 4.8 Å; 4.3 x 4.3 nm²: Spannung: - 1 V, Farbskala: 0 - 3.9 Å.

In Abbildung 69 sind STM-Aufnahmen der Ethinyl- (a) und der Propinyl-TOTA (b) gezeigt. Beide Plattformen bleiben bei der Präparation zu nur annähernd einem Prozent intakt. Weitere Spezies sind wieder das unfunctionalisierte TOTA-Fragment (gelb eingekreist) und die unbekannte Spezies (weiß eingekreist), die auch bei der HO-TOTA-Plattform zu beobachten war. Ethinyl- und Propinyl-TOTA-Plattformen bilden auch dicht gepackte Domänen mit der unbekannten Spezies mit einem intermolekularem Abstand von 9.5 ± 0.5 Å. Das Verhältnis von TOTA-Fragment zu unbekannter Spezies liegt ungefähr bei 1 : 1. Bei der Propinyl-TOTA-Plattform ist eine weitere Plattform zu erkennen, die orange eingefärbt ist. Hierbei handelt es sich um Ethyl-TOTA, die aus einer Verunreinigung eines Edukts resultiert und nach der Synthese nicht vollständig abgetrennt wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass TOTA-, Methyl-TOTA- und Ethyl-TOTA-Plattformen bei Raumtemperatur eine hohe Oberflächenmobilität aufweisen, hochgeordnete Strukturen ausbilden und stabil auf der Oberfläche vorliegen, wohingegen alle anderen 12c-funktionalisierten Plattformen zwar intakt sublimieren, aber auf der Oberfläche überwiegend als TOTA-Fragment vorzufinden sind. Der Bindungsbruch geschieht jeweils zwischen dem zentralen sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom der Plattform und dem entsprechenden Atom des Aufbaus. Mesomere Effekte können hier ausgeschlossen werden, da es sich um ein quartäres Kohlenstoffatom in der Plattform handelt. Auch die Stabilität der Abgangsgruppe sollte durch die UHV-Bedingungen nicht überbewertet werden. In Betracht gezogen werden muss aber der induktive Effekt auf das zentrale Kohlenstoffatom der Plattform. Betrachtet man die verschiedenen Aufbauten der

TOTA-Plattform, so fällt auf, dass nur Methyl- und Ethyl-TOTA-Plattformen eine Funktionalisierung mit einem positiven induktiven Effekt besitzen. Dieser wirkt dem Bindungsbruch zwischen Plattform und Aufbau entgegen. Auch bei der H-TOTA-Plattform ist die Bindung zwischen Wasserstoff und zentralem Kohlenstoffatom polarisiert, jedoch nicht so stark wie bei den Methyl- und Ethyl-TOTA-Plattformen. Hier scheint die Stärke der Polarisierung für eine Stabilisierung nicht mehr auszureichen. Ein negativer induktiver Effekt sorgt sogar für eine Polarisierung der Bindung in Richtung positiver Partialladung am zentralen Kohlenstoffatom, wodurch die Abspaltung des Aufbaus begünstigt wird. Die HO-TOTA- und die Ethinyl-TOTA-Plattformen tragen Substituenten mit negativem induktivem Effekt. Um diese Gegebenheiten noch besser zu verstehen, werden zurzeit von der Gruppe Tkatchenko (Berlin) Rechnungen der Plattformen auf Gold durchgeführt.

Schalten von Trioxatriangulenen mittels STM-Spitze

Manipulationen von Atomen oder Molekülen auf Oberflächen durch eine STM-Spitze sind in der Literatur auf verschiedenste Weise vorzufinden. So können beispielsweise einzelne Atome oder Moleküle von der Spitze horizontal verschoben,^[148;149] oder große Moleküle wie Phthalocyanine durch Variation des Tunnelstroms auf der Oberfläche rotiert werden.^[148;150] Außerdem kann durch die STM-Spitze ein Wasserstoff-Transport, bzw. -Tautomerie innerhalb eines Moleküls induziert werden.^[151–154] Eine weitere Möglichkeit der Manipulation von Molekülen auf Oberflächen durch eine STM-Spitze ist das Schalten zwischen zwei stabilen Konformeren durch Veränderung der Orientierung einer einzelnen kovalenten Bindung.^[155] Auch die HO-TOTA- und Ethyl-TOTA-Plattformen können mittels der STM-Spitze solche Orientierungsänderungen eingehen.

In Abbildung 70 sind insgesamt sechs Moleküle in einem Hexagon angeordnet, wovon die zwei höher erscheinenden der HO-TOTA-Plattform und die restlichen vier der unbekannten Spezies zuzuordnen sind. Betrachtet man im ersten Bild die eingekreiste HO-TOTA-Plattform, so erscheint der scheinbar höchste Punkt nach unten gerichtet, hier als schwarzer Punkt markiert. Somit ist das Wasserstoffatom der Hydroxyl-Funktionalität, wie in Abbildung 70 links unten gezeigt, über dem unteren Sauerstoffatom der Plattform koordiniert. Die TOTA-Plattform besitzt insgesamt drei Sauerstoffatome, über denen das Wasserstoffatom koordinieren kann. Zwischen diesen drei möglichen Positionen des Wasserstoffatoms kann

mittels der STM-Spitze durch Variation der Biasspannung geschaltet werden. In Abbildung 70 ist eine solche reversible Schaltserie gezeigt, wobei jeweils unter den STM-Bildern das Molekülmodell mit entsprechender Orientierung der H-O-Bindung aufgezeigt ist. Bei dem Schaltvorgang handelt es sich um einen Ein-Elektron-Prozess mit einer Energiebarriere von 175 meV.

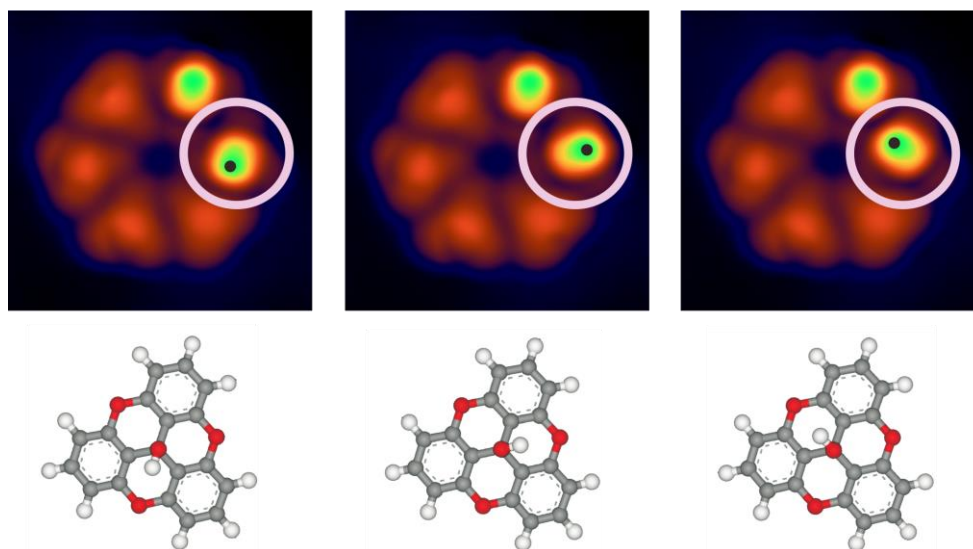


Abbildung 70: STM-Aufnahmen ($3.9 \times 3.9 \text{ nm}^2$) der HO-TOTA-Plattform auf Au(111) unter UHV-Bedingungen (0.1 V, Schaltvorgang: Ein-Elektron-Prozess, 175 meV).

Auch die Ethyl-TOTA-Plattform weist ein solches reversibles Schaltverhalten auf. Hier wird ein Wasserstoffatom der Methyl-Gruppe über die drei Positionen der Sauerstoffatome in der Plattform koordiniert. In Abbildung 71 ist eine Schaltserie gezeigt, bei der eine der sechs Ethyl-TOTA-Plattformen (eingekreist und das Wasserstoffatom bzw. der höchste Punkt schwarz markiert) in einem Ein-Elektron-Prozess mit einer Energiebarriere von 365 meV geschaltet wird. Diese Energiebarriere ist nahezu doppelt so groß wie die der HO-TOTA-Plattform. Ursache hierfür ist sicherlich der Abstand zwischen dem miteinander wechselwirkenden Proton und Sauerstoffatom. Bei der Ethyl-TOTA-Plattform ist dieser Abstand wesentlich geringer, dadurch die Wechselwirkung, also die Wasserstoffbrückenbindung stärker und somit die Energiebarriere größer.

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

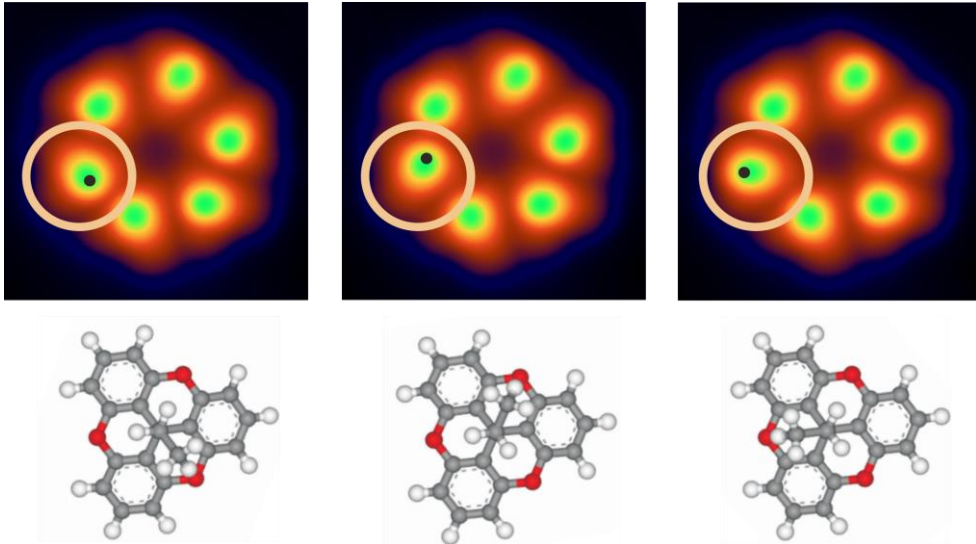


Abbildung 71: STM-Aufnahmen ($3.9 \times 3.9 \text{ nm}^2$) der Ethyl-TOTA-Plattform auf Au(111) unter UHV-Bedingungen (0.1 V, Schaltvorgang: Ein-Elektron-Prozess, 365 meV).

Die HO-TOTA- und Ethyl-TOTA-Plattformen können als dreizählige Schalter betrachtet werden, bei denen zwischen den drei möglichen, energetisch äquivalenten Koordinationsstellen der O-H bzw. C-H Bindung unterschieden werden kann. Hier kann erstmals die atomar kleinste schaltbare Einheit – ein Wasserstoffatom – direkt aufgelöst und beobachtet werden.

Kontaktleitwertmessungen von Triangulenen

Bei STM-Messungen wird der Tunnelstrom möglichst klein gewählt, sodass der Spitze-Probe-Abstand möglichst groß bleibt, um durch die Spitze verursachte Störungen der Messungen zu vermindern. Bei Kontaktleitwertmessungen hingegen wird die STM-Spitze an ein Atom oder Molekül immer weiter angenähert, bis schließlich ein mechanischer und letztendlich ein elektrischer Kontakt erreicht wird.

Sobald Moleküle und nicht einzelne Atome vermessen werden, hängt die Leitfähigkeit stark von der Art des mechanischen Kontaktes ab. Je größer das Molekül und somit die Vielfalt möglicher Kontaktgeometrien, desto größer die Streuung der Ergebnisse der einzelnen Messungen. Um aussagekräftige Ergebnisse der Leitwerte zu erhalten, muss die Messung entweder sehr häufig wiederholt werden (bis zu einige hundert Male) oder die Kontaktgeometrien wie bei einem STM unter UHV-Bedingungen und bei tiefkalten Temperaturen sehr genau kontrolliert werden.^[156;157] Leitwerte von verschiedenen Atomen oder Molekülen hängen stark von ihren elektronischen, strukturellen Eigenschaften und ihrer Umgebung ab und werden in G_0 angegeben. So weist ein Goldatom einen Leitwert von $1 G_0$ ($7.75 \cdot 10^{-5} \text{ S}$)^[156] auf, ein Molekül hingegen besitzt weitaus geringere Leitwerte. Das Buckminster-Fulleren C_{60} mit einem Leitwert von $0.25 G_0$ ^[157] ist das Molekül mit dem höchsten bisher gemessenem Leitwert.

Die Leitwerte der verschiedenen TOTA-Plattformen variieren über mehr als drei Größenordnungen. Den größten Kontaktleitwert der Trioxatriangulene weist das TOTA-Kation mit $0.35 G_0$ auf und liegt somit höher als der des C_{60} -Moleküls.

Um den Leitwert noch zu steigern, könnte es hilfreich sein, die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen zu maximieren. Dieses könnte möglicherweise durch Austauschen eines Sauerstoffatoms in der Plattform durch ein Schwefelatom geschehen. Aus diesem Grund wurde die TDOTA Plattform synthetisiert (siehe Kapitel 3.4). In Abbildung 72 sind die STM Bilder der mittels Sublimation präparierten TDOTA-Plattform gezeigt. Diese schwefelhaltige Plattform verhält sich auf der Oberfläche wie die TOTA-Plattform. Die einzelnen Moleküle scheinen sich abzustößen, somit findet bei verhältnismäßig geringer Bedeckung keine Inselbildung statt. Betrachtet man die Symmetrie eines Moleküls auf der Oberfläche, so fällt auf, dass die dreieckige Struktur, wie auch bei allen anderen Plattformen, vorhanden ist. Allerdings wirkt diese im Falle der TDOTA-Plattform

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

leicht verzerrt, was durch das sterisch anspruchsvollere Schwefelatom verursacht wird. Ein weiterer Unterschied von TOTA- zu TDOTA-Plattformen ist die Orientierung zur Goldoberfläche. Die TDOTA-Moleküle sind um ca. 30° gedreht im Vergleich zu den TOTA-Plattformen.

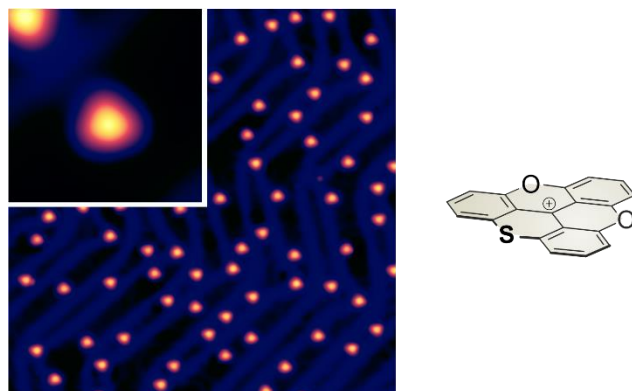


Abbildung 72: STM-Aufnahmen der TDOTA-Plattform auf Au(111) unter UHV-Bedingungen 43 x 43 nm²: Spannung: 100 mV und Farbskala: 0 - 2.5 Å; 4.3 x 4.3 nm²: Spannung: 100 mV, Farbskala: 0 - 2.2 Å.

Die Kontaktleitwertmessungen der TDOTA-Plattform ergaben einen Leitwert von 0.63 G₀. Somit konnte durch Substitution eines Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom nahezu eine Verdopplung des Leitwertes erreicht werden. Würde es gelingen, zwei oder sogar alle drei Sauerstoffatome der TOTA-Plattform gegen Schwefel auszutauschen (siehe Kapitel 3.4), bestünde die Möglichkeit, den Leitwert eines Goldatoms zu überbieten.

Tabelle 2: Leitwerte und entsprechende scheinbare Höhen der verschiedenen Plattform-Moleküle.

Molekül	Leitwert	scheinbare Höhe
TDOTA	$6.3 \cdot 10^{-1} G_0$	2.15 Å
TOTA	$3.5 \cdot 10^{-1} G_0$	2.31 Å
H-TOTA	$4.7 \cdot 10^{-2} G_0$	1.61 Å
Methyl-TOTA	$1.6 \cdot 10^{-2} G_0$	2.39 Å
Propinyl-TOTA	$3.2 \cdot 10^{-3} G_0$	3.26 Å
HO-TOTA	$7.1 \cdot 10^{-4} G_0$	3.09 Å

8 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Ergebnisse der Leitwertmessungen der TDOTA- und der verschiedenen TOTA-Plattformen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die funktionalisierten Plattformen weisen alle einen geringeren Leitwert auf als die kationischen Derivate. Die Leitwerte von H- und Methyl-TOTA liegen eine Größenordnung niedriger als die Kationen und Propinyl-TOTA ist bereits wesentlich schlechter leitfähig. Die HO-TOTA besitzt den geringsten Leitwert. Möglicherweise kann das mit der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff begründet werden, wodurch die Leitung der Elektronen erschwert wird. Um die Zusammenhänge besser zu verstehen, werden zurzeit Berechnungen in der Gruppe Frederiksen (Donostia-San Sebastián) angefertigt.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Wird Materie Röntgenstrahlung ausgesetzt und diese absorbiert, können je nach Energie der Strahlung verschiedene Prozesse stattfinden. Bei der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) werden durch die Absorption der Röntgenstrahlungen Rumpfelektronen emittiert. Diese lassen Aussagen über die qualitative und quantitative Elementzusammensetzung der Probe zu. Auch die Oxidationszustände der einzelnen Elemente und die Schichtdicke einer Monolage können mittels XPS ermittelt werden. Eine andere hier verwendete Methode ist die Nahkanten-Röntgenabsorptions-Spektroskopie (engl.: Near-edge X-Ray Absorption Fine Structure, NEXAFS), bei der Rumpfelektronen in angeregte Zustände angehoben werden und Aussagen über die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche erlauben.^[158;159]

XPS

Die Methode der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Die zu untersuchende Probe wird monochromatischer Röntgenstrahlung einer bestimmten Energie ausgesetzt. Hierdurch kann die Anregung eines Elektrons in der Probe über das Ionisationspotential erfolgen, sodass das Elektron herausgelöst wird. Genauer wird dieser Emissionsprozess durch das sogenannte Drei-Stufen-Modell beschrieben: Das Elektron wird zunächst angeregt, an die Probenoberfläche transportiert, dort gestreut und geht abschließend ins Vakuum über. Dabei besitzt das Elektron eine kinetische Energie (E_{kin}), die sich wie folgt zusammensetzt:^[160]

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bind}} - \Phi \quad (3)$$

E_{Bind} ist dabei die Bindungsenergie, die das emittierte Elektron überwunden hat, $h\nu$ ist die Energie des Photons und Φ beschreibt die Austrittsarbeit des Analysators. Somit kann aus der kinetischen Energie der Elektronen deren Bindungsenergie ermittelt werden.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

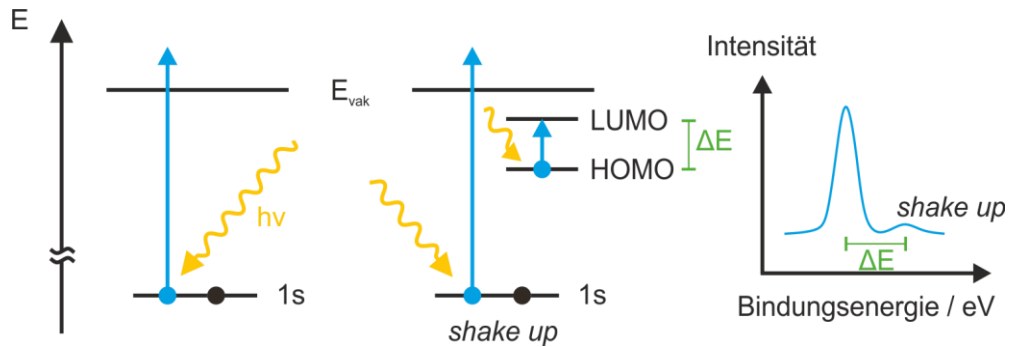


Abbildung 73: Energieschemen für die Anregung eines Rumpfelektrons über die Ionisierungsenergie (*links*) und für den *shake up* Effekt, bei dem zusätzlich ein Elektron vom HOMO ins LUMO angeregt wird. Bei den gängigen XP-Spektren wird die Intensität gegen die Bindungsenergie aufgetragen (*rechts*), wobei die *shake up* Linie in Bezug auf die Hauptlinie zu höheren Bindungsenergien verschoben ist.

Die chemische Verschiebung der Linien ist abhängig von der elementaren Zusammensetzung, dem Oxidationszustand und der chemischen Umgebung der einzelnen Spezies. So können beispielsweise Elektronen aus einer reinen, unpolarisierten Kohlenstoff-Umgebung und einer polarisierten Trifluormethan-Umgebung deutlich voneinander unterschieden werden. Diese Linien besitzen eine Energiedifferenz von etwa 8 eV.^[158;161;162] Weniger ausgeprägt ist die Energiedifferenz zwischen C-C- und C-O-Umgebungen, aber auch diese können voneinander unterschieden werden.^[158] Unter anderem können auch sogenannte *Shake*-Effekte für eine Verschiebung der Signale verantwortlich sein. Die am häufigsten auftretende dieser Linien ist der *shake up*. Hier wird zusätzlich zu dem emittierten Elektron ein weiteres Elektron vom HOMO (highest occupied molecular orbital) ins LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) angeregt. Im XPS-Spektrum erscheint dann zusätzlich zu der eigentlichen Linie eine weitere, die um den Energiebetrag der HOMO-LUMO-Differenz (ΔE) zu höheren Bindungsenergien verschoben ist (Abbildung 73).^[158] Eine durch die Spin-Bahn-Kopplung bedingte Aufspaltung der XPS-Linien bei Elektronen aus p-, d- und f-Niveaus wird in den entsprechenden Intensitätsverhältnissen detektiert. Die Energiedifferenz ergibt sich aus den Kopplungen des Bahndrehimpulses und der unterschiedlich ausgerichteten Spins (parallel oder antiparallel) bei gleicher Hauptquantenzahl und wächst mit steigender Kernladungszahl. Das Verhältnis der Linien ergibt sich aus den Entartungen ($2j + 1$).^[143;163] So kann für das Si 2p Signal ein Dublett mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 beobachtet werden, bei dem die $2p_{3/2}$ und das $2p_{1/2}$ Linien eine Energiedifferenz von 0.4 eV aufweisen.

NEXAFS

Bei der NEXAFS-Spektroskopie wird die Probe Röntgenstrahlung variierender Energie und Polarisation ausgesetzt, wodurch Rumpfelektronen in unbesetzte Zustände angehoben werden. Ist die Energie der Strahlung gleich der Energiedifferenz zwischen besetztem und unbesetztem Molekülorbital, kommt es zur Absorption der Strahlung und im NEXAFS-Spektrum erscheinen die sogenannten Absorptionskanten.^[159]

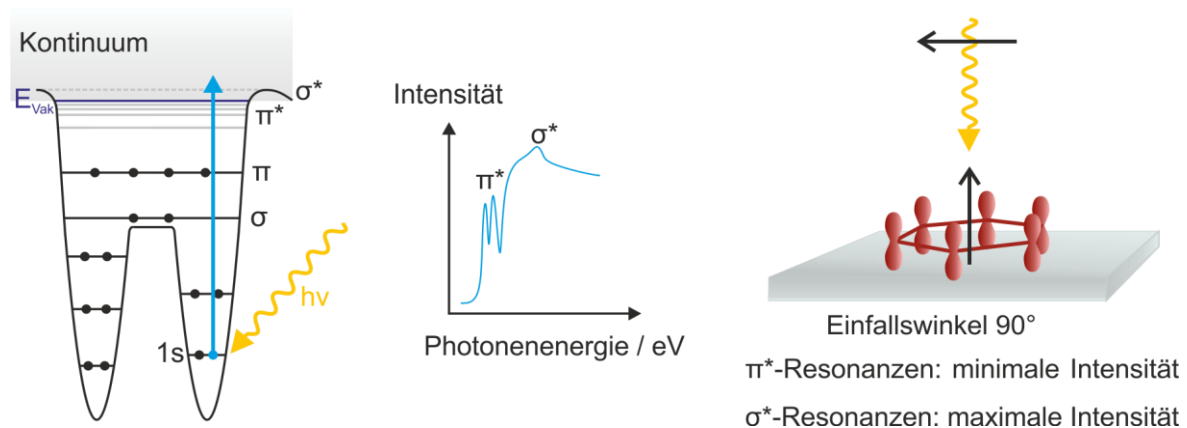


Abbildung 74: Schematische Darstellung eines zweiatomigen Moleküls bei Anregung eines Elektrons in unbesetzte Zustände durch Röntgenstrahlung und resultierendes NEXAFS-Spektrum (*links*). Am Beispiel eines Einfallswinkels von 90° bei einem planar auf der Oberfläche liegenden Molekül ist der elektrische Feldvektor der Strahlung senkrecht zum Übergangsdipolmoment der π -Ebene und parallel zur σ -Ebene. Somit sind im NEXAFS-Spektrum die π^* -Resonanzen minimal und die σ^* -Resonanzen maximal ausgeprägt (*rechts*).

Wie in Abbildung 74 gezeigt, können in Abhängigkeit der Anregungsenergie Elektronen in π^* - oder σ^* -Orbitale angeregt werden. Eine Anregung in die antibindenden π -artigen Molekülorbitale, die zumeist unterhalb E_{Vak} liegen, erzeugen scharfe Resonanzen im NEXAFS-Spektrum. Bei höheren Photonenenergien erfolgt die Anregung in die antibindenden σ -artigen Molekülorbitale, die zumeist oberhalb E_{Vak} im Kontinuum liegen, woraus breitere Resonanzen hinter der Absorptionskante resultieren.

Zur Aufnahme solcher NEXAFS-Spektren stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Bei sehr dünnen Proben kann eine direkte Messung der Absorption in Transmission stattfinden. Auch eine Messung der Fluoreszenz, die durch relaxierende Elektronen freigesetzt wird, ist möglich. Meist werden aber emittierte Elektronen detektiert, wobei drei verschiedene Modi Anwendung finden (AEY:

Auger Electron Yield, PEY: Partial Electron Yield, TEY: Total Electron Yield).^[159;164]

Beim AEY-Modus werden ausschließlich die Auger-Elektronen in einem schmalen Energiebereich, der für das jeweilige Element charakteristisch ist, detektiert. Bei der TEY-Methode werden alle Elektronen detektiert, auch solche die an Streuprozessen beteiligt waren. In dieser Arbeit wurde zur Aufnahme der NEXAFS-Spektren der PEY-Modus verwendet, bei dem alle Elektronen oberhalb einer bestimmten kinetischen Energie detektiert werden. Hierdurch wird bei Adsorbatschichten das Untergrundsignal reduziert und somit das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert.^[159;164] Durch Anregung mit polarisierter Strahlung bei verschiedenen Einfallswinkeln kann die Orientierung der Moleküle bzw. Molekülorbitale zur Oberfläche bestimmt werden. Wie in Abbildung 74 an einem planar auf der Oberfläche liegendem Benzolmolekül gezeigt, ist das Übergangsdipolmoment des π -Systems des Benzols senkrecht zur Oberfläche orientiert. Beträgt der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung nun 90° , ist der elektrische Feldvektor senkrecht zum Übergangsdipolmoment des Moleküls und somit kann keine Anregung erfolgen. Das NEXAFS-Spektrum würde somit keine π^* -Resonanz zeigen. Für die Anregung in die σ^* -Orbitale hingegen sind die beiden Vektoren parallel, somit erfolgt eine Anregung und die σ^* -Resonanz ist maximal. Variiert man nun den Einfallswinkel auf etwa 30° , verhalten sich die Resonanzen bei einem planar liegenden Molekül in ihrer Intensität komplementär.^[159] Je größer die Moleküle werden, desto komplexer können die Molekülorbitale in ihrer Ausrichtung zur Oberfläche sein und eine Bestimmung der Orientierung wird durch Überlagerung der einzelnen Resonanzen erschwert.

9.1 Rumpfelektronen-Spektroskopie an Au(111)-Oberflächen

**X-ray spectroscopy characterization of azobenzene-functionalized
triazatriangulenium adlayers on Au(111) surfaces**

S. Ulrich, U. Jung, T. Strunskus, C. Schütt, A. Bloedorn, S. Lemke, E. Ludwig,
L. Kipp, F. Faupel, O. Magnussen und R. Herges

Phys. Chem. Chem. Phys. **2015**, 17, 17053-17062.

DOI: 10.1039/c5cp01447f

Eigenanteil: Synthese und vollständige Charakterisierung der Moleküle, Vorbereitung und Durchführung der XPS- und NEXAFS-Messungen und maßgebliche Beteiligung an der Auswertung, Schreiben des Manuskripts.

Kurzdarstellung der Publikation

Diverse Oberflächencharakterisierungsmethoden konnten bereits indirekt zeigen, dass die Azobenzol-TATA-Derivate bei nass-chemischer Präparation intakt auf der Oberfläche vorliegen und legen den Schluss nahe, dass die Azobenzol Einheit senkrecht zur Oberfläche angeordnet ist. Direkte Nachweise wie XPS- und NEXAFS-Untersuchungen fünf verschiedener TATA-Derivate wurden ausgewertet und in der folgenden Publikation detailliert beschrieben. Die elektronische Struktur der Adsorbatschichten auf der Au(111)-Oberfläche konnte mithilfe von XPS-Messungen aufgeklärt werden. Außerdem wurden die Schichtdicken mithilfe einer Referenzsubstanz bestimmt. Die winkelabhängigen NEXAFS-Messungen an der Stickstoff-Kante belegen, dass die Plattform Moleküle nahezu planar und die Azobenzoleinheiten senkrecht zur Oberfläche angeordnet sind.

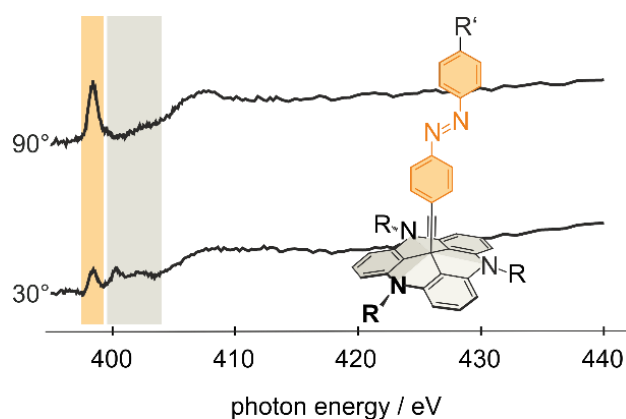


Abbildung 75: Stickstoff-NEXAFS-Spektren von Azobenzol-TATA-Molekülen auf Au(111).

Die Kombination aus XPS- und NEXAFS-Messungen bzw. daraus resultierende Ergebnisse belegen direkt die Intaktheit der Moleküle in den Monolagen und verdeutlichen elektronische Struktur und Ausrichtung der untersuchten Moleküle.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, 17, 17053

X-ray spectroscopy characterization of azobenzene-functionalized triazatriangulenium adlayers on Au(111) surfaces†

Sandra Ulrich,^a Ulrich Jung,^b Thomas Strunskus,^c Christian Schütt,^a
Andreas Bloedorn,^b Sonja Lemke,^b Eric Ludwig,^b Lutz Kipp,^b Franz Faupel,^c
Olaf Magnussen^b and Rainer Herges^{*a}

Triazatriangulenium (TATA) platform molecules allow the preparation of functionalized surfaces with well-defined lateral spacings of freestanding functional groups. Using scanning tunneling microscopy, synchrotron-based X-ray photoelectron spectroscopy, near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy and complementary density functional theory calculations the chemical composition and orientational order of adlayers of functionalized azobenzene containing TATA platform molecules were characterized. According to these studies the molecules are chemically intact on the surface after self-assembly from solution and exhibit a well-defined adsorption geometry where the azobenzene units are oriented almost perpendicular to the surface.

Received 12th March 2015,
Accepted 4th June 2015

DOI: 10.1039/c5cp01447f

www.rsc.org/pccp

Introduction

The functionalization of gold surfaces with switching units such as azobenzenes is of great interest for current surface science and has a wide range of applications.^{1–3} Azobenzene derivatives are one of the most frequently studied classes of switchable substances. The azobenzene functionality exhibits *cis-trans* isomerism.⁴ The thermodynamically stable *trans* isomer can be transformed to the *cis* isomer by irradiation with UV light of about 365 nm. Reisomerization to the *trans* isomer occurs upon irradiation with blue light of 435 nm or by thermal relaxation.⁵ Self-assembled adlayers of azobenzene-containing compounds on Au surfaces, in most cases basing on thiols, have been intensively studied.^{2,3,6}

We have introduced the so-called platform concept and implemented it using derivatives of the triazatriangulenium (TATA) ion (Fig. 1).^{7–13} The TATA platforms can be functionalized vertically at the center as well as laterally at the edges, providing a very versatile template. Adlayers of different TATA derivatives on well-defined Au(111) surfaces, mainly exhibiting an azobenzene functionality, have been intensively studied by scanning tunneling microscopy (STM), surface-enhanced Raman spectroscopy

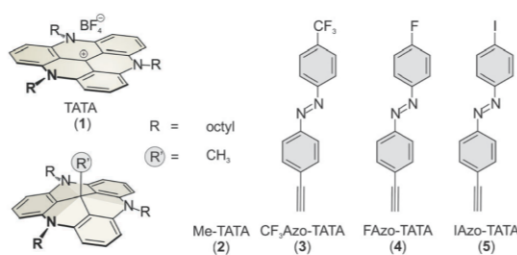


Fig. 1 TATA molecules used for adlayer preparation on Au(111).

(SERS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical methods (cyclic voltammetry).⁹ The TATA molecules form highly-ordered hexagonal adlayers, with the intermolecular distances controlled by the steric demand of the side groups attached at the nitrogen atoms of the platforms and the central functional groups. Based on these results, an adsorption geometry was proposed, where the platforms are lying flat on the surface and the central groups are oriented along the surface normal.

In addition to the above-mentioned structural characterization, we have demonstrated the photo-switching of a series of azobenzene-functionalized TATA adlayers on different gold substrates by electrochemical measurements (cyclic voltammetry and chronoamperometry),^{8,9} surface plasmon resonance spectroscopy (SPR),^{8,14} and infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS).¹⁵ For the adlayers of all studied compounds, fast

^a Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel, Germany. E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

^b Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Leibnizstraße 19, 24118 Kiel, Germany

^c Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kaiserstraße 2, 24143 Kiel, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5cp01447f

and highly reversible photoinduced isomerization reactions were identified. Surprisingly, the thermal *cis-trans* back-isomerization on these adlayers exhibits a half-life which is 4–5 orders of magnitude shorter than in solution.^{8,16} The decreased stability of the *cis* isomer could be explained by electronic coupling of the azobenzene moieties with the metal substrate. Note that the measurements in solution and the experiments on the surface are not directly comparable due to completely different chemical environments during the measurements. Despite the wealth of information, the molecular structure and vertical architecture of these adlayers still has not been unambiguously clarified. In particular, the vertical orientation of the functional groups has not been verified directly. Near-edge X-ray adsorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy is an experimental method that can provide such data.

There are several examples of decoupled systems like azobenzene-functionalized alkanethiols, whose structures have been investigated by XPS and NEXAFS on gold surfaces.^{17,18} Azobenzenes lying flat on metal surfaces are also well studied by these measurements.^{19–21}

Previous XPS results on functionalized TATA platform adlayers, obtained by us with an Al K α X-ray source, already indicate that a monolayer of intact molecules can be adsorbed.⁹ But the limited resolution and the relatively poor signal-to-noise ratio only allowed a comparably superficial analysis. For example, it was not possible to distinguish between different carbon species.⁹ Here we present detailed synchrotron XPS data on these adlayers, which allow, in combination with results from NEXAFS experiments, a precise structural analysis of this kind of adlayers.

Results and discussion

All molecules were characterized by STM, XPS and NEXAFS. These are on the one hand the bare TATA cation on the other hand the functionalized TATA platforms, as shown in Fig. 1.

STM images of adlayers of the various TATA derivative discussed in this paper are shown in Fig. 2. The results for some species already have been published previously,^{10,12,13} but are also shown here again for direct comparison. All TATA derivatives form highly ordered hexagonal adlayers on the Au(111) surface. The measured lattice constants (Me-TATA: 12.2 ± 0.5 Å, CF₃Azo-TATA: 12.7 ± 0.5 Å, FAzo-TATA: 12.1 ± 0.5 Å, IAzo-TATA: 12.7 ± 0.5 Å) are in good agreement with other STM results of different octyl-TATA derivatives and correspond to a commensurate $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R\ 23.4^\circ$ superstructure. The bright spots in the STM images are assigned to molecules adsorbed on top of the monolayer.¹²

XPS results

All XPS and NEXAFS measurements were performed for mono- and multilayers of the different TATA derivatives on Au(111) single crystals, prepared by adsorption of the respective target molecules onto the crystals from solutions. We note that in all measurements a small sulfur S 2p line indicative of elemental

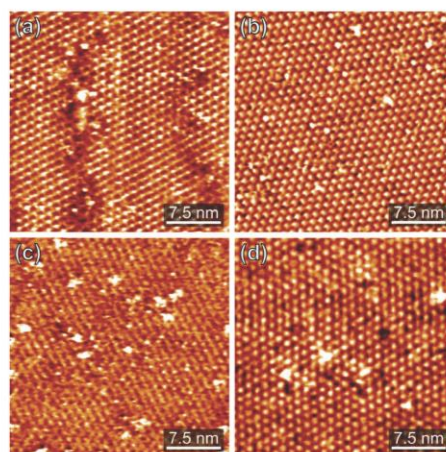


Fig. 2 STM images of (a) a Me-TATA, (b) a CF₃Azo-TATA, (c) a FAzo-TATA, and (d) a IAzo-TATA monolayer on Au(111) showing hexagonal highly-ordered domains and disordered areas. The measurements were obtained under ambient conditions.

sulfur contamination is observed. This contamination is caused by the wet chemical preparation and flame annealing of the single crystal prior to adsorption of the molecules.

In Fig. 3 a survey spectrum (a) and high resolution spectra of the C 1s (b) and N 1s (c) lines of the bare TATA cation monolayer are displayed. The survey spectrum shows a large increase on the high binding energy side caused by low energy secondary electrons. The most prominent signals are the Au 4f lines at 84 and 88 eV. Besides the Au 3d lines at 335 eV and 354 eV only the C 1s peak at 285 eV is clearly visible in the survey spectrum. Other expected lines exhibit only a very weak intensity because of the smaller number of atoms present in the monolayer. For that reason high resolution spectra of

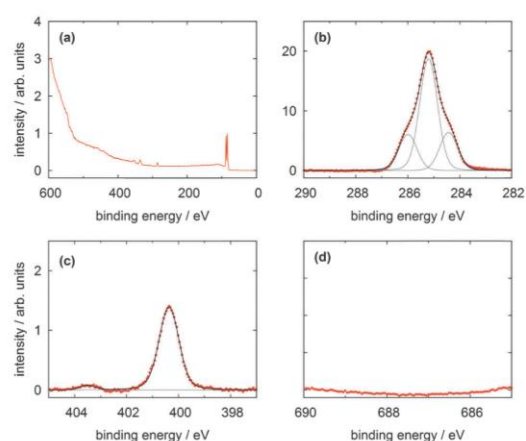


Fig. 3 XP spectra of a TATA (**1**) monolayer on Au(111) showing (a) a survey spectrum, (b) the C 1s, (c) the N 1s and (d) the F 1s region.

Table 1 XP spectral analysis of a TATA (**1**) monolayer on Au(111)

Element	Binding energy ^a /eV	Relative intensity ^a	Calc. stoichiometry	Assignment
C 1s	284.4 ± 0.1	0.205 ± 0.007	0.209	Arom.
	285.2 ± 0.1	0.600 ± 0.017	0.558	Aliph.
	286.0 ± 0.1	0.195 ± 0.006	0.233	C-N
N 1s	400.4 ± 0.1	0.045 ± 0.001	0.070	All N atoms
	403.5 ± 0.1	0.002 ± 0.001		Shake up

^a Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15%.

the different regions with acquisition times up to one hour have been measured (Table 1). The results of the F 1s region (Fig. 3d) show that in contrast to the multilayer (Fig. 4d) no fluorine is detectable for the monolayer. This demonstrates that the BF₄[−] anion is not present in the TATA monolayer. We attribute this behavior to a strong interaction of the monolayer with the Au(111) substrate, leading to a screening of the positive charge of the cation and removal of the corresponding anion after adsorption of the monolayer.

The high resolution C 1s and N 1s XP spectra of the TATA platform molecule **1** are displayed in Fig. 3b and c. The C 1s spectrum consists of one main line with two shoulders of about equal intensity located to higher and lower binding energies, respectively. The TATA platform consists of 43 carbon atoms and can be grouped as follows to roughly fit the XPS results: The main line at 285.2 eV originates from the 21 carbon atoms of the three octyl groups which are not directly bonded to nitrogen and the central carbon atom. The peak at a binding energy of 284.4 eV is assigned to the aromatic carbon atoms of the benzene group not bonded to nitrogen atoms (in total twelve carbon atoms). This peak is shifted to lower binding energy than expected. A possible explanation of this shift could be a charge-balancing effect of the gold surface. The calculation of the TATA platform on top of a gold cluster (PBE/SVP) shows that many of the molecular orbitals exhibit a significant overlap with orbitals from the gold surface atoms (see ESI†). The peak at 286.0 eV is due to the nine carbon atoms connected to the electron withdrawing nitrogen atoms. The binding energies of the different carbon atoms in the monolayer (Table 1) differs from that in the multilayer (Table 2) and lead thus to a different assignment of the fitted carbon lines (see Fig. 4). Besides slightly shifted binding energies also different relative intensities are observed for the multilayers. The surface effect and thus the charge compensation decreases with each layer. This results in a shift to higher binding energies and a change of the intensity distribution. The signal intensity of the twelve aromatic carbon atoms decreases and the main component intensity increases. Without interaction with the surface the aromatic and aliphatic carbon atoms of the molecules show a very similar binding energy resulting in an overlapping signal.

The N 1s signal of the monolayer shows a single line indicating that the three nitrogen atoms remain electronically equivalent upon adsorption on the Au(111) surface. The peak is located at 400.4 eV. This is higher than expected for a purely physisorbed

secondary amine species and indicates a reduced electron density at the nitrogen atoms caused by a charge transfer from the nitrogen atoms to the gold surface. In addition, a shake-up feature located at 403.5 eV is clearly visible in the N 1s spectrum. The difference of 3.1 eV to the main line is equivalent to the calculated HOMO–LUMO gap of the free molecule (π – π^* transition) of 3.2 eV (B3LYP/6-31G*). The thin multilayer N 1s signal shows two main lines at 400.6 and 401.4 eV and one shake up feature at 404.4 eV. The second main line is caused by the molecules not directly adsorbed on the gold surface which has negligible interactions with them. Therefore the cationic character of the molecule is preserved and the electron density on the nitrogen atoms is even lower than in the monolayer. This interpretation is supported by the presence of the counter ion (see Fig. 4d).

In Fig. 5 the XP spectra of a monolayer of the Me-TATA molecule on a Au(111) surface are shown. In contrast to the TATA cation the Me-TATA platform is already initially a non-ionic species and is a TATA platform functionalized by a methyl group, which has just a small additional contribution to the XP spectra of a TATA platform. Therefore, it can be regarded as a simplified model substance for the later discussed

Table 2 XPS analysis of a TATA (**1**) multilayer on Au(111)

Element	Binding energy ^a /eV	Relative intensity ^a	Calc. stoichiometry	Assignment
C 1s	284.6 ± 0.1	0.054 ± 0.004	0.209	Arom.
	285.7 ± 0.1	0.795 ± 0.041	0.558	Aliph.
	287.0 ± 0.1	0.151 ± 0.008	0.233	C-N
N 1s	400.6 ± 0.1	0.020 ± 0.001	0.070	Monolayer
	401.4 ± 0.1	0.028 ± 0.001		Multilayer
	404.4 ± 0.1	0.002 ± 0.001		Shake up

^a Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15%.

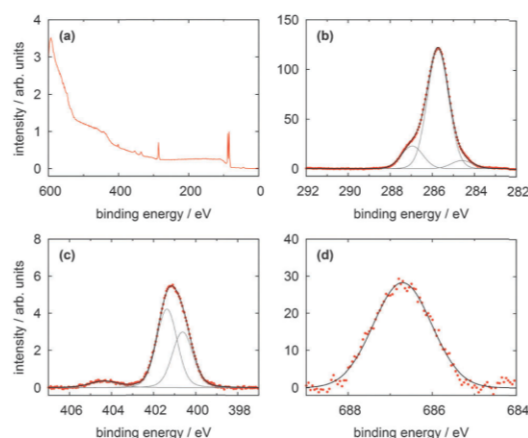


Fig. 4 XP spectra of a TATA (**1**) multilayer on Au(111) showing (a) the survey spectrum, (b) the C 1s, (c) the N 1s and (d) F 1s lines.

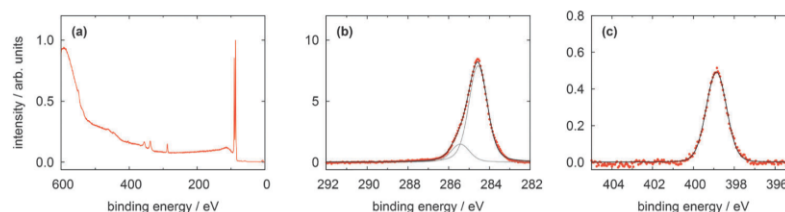


Fig. 5 XP spectra of a Me-TATA (**2**) monolayer on Au(111) showing (a) the survey spectrum, (b) the C 1s, and (c) the N 1s lines.

azobenzene-functionalized TATA platforms. The survey spectrum does not differ from the bare TATA cation survey spectrum. It also shows the signals from the substrate and the C 1s signal. The high resolution spectra of the C 1s consists of one main signal at 284.6 eV and only one additional signal at 285.4 eV, which is caused by nine carbon atoms directly connected to nitrogen. The contributions of the twelve aromatic and of the 23 aliphatic carbon atoms not bonded to nitrogen coincide because the adsorbed molecules are charge-neutral unlike the bare TATA cation. Therefore the interaction of the cation with the charge equalizing metal surface does not exist and the line shape is changed. The N 1s signal arises from the three equivalent nitrogen atoms and is centered at 399.5 eV (Table 3). This shift of the binding energy compared to the TATA cation is in good agreement with the complete lack of a positive charge in the Me-TATA platform. In this case the assignments of the different carbon and nitrogen atoms and their relative intensities of the monolayer are comparable to those of the multilayer. Consequently, this model system reflects the behavior of an uncharged TATA platform. This is necessary to interpret more complex systems such as azobenzene-functionalized TATA platform molecules.

It is known from previous STM investigations that azobenzene-functionalized TATA molecules without a headgroup on the azobenzene unit tend to form bilayers, while derivatives with a headgroup attached to the azobenzene form better defined monolayers.¹² We therefore focused on the latter type of molecules. As additional XPS marker groups, fluorine, trifluoromethyl, and iodine were used to modify the azobenzene moiety.

The two fluorine terminated molecules gave rather similar XPS results except for the differences caused by the endgroups themselves. Therefore only the results of the CF₃-functionalized derivative are discussed in detail as a typical representative of the complete series of functionalized TATA platform molecules (the results for all other adlayers can be found in the ESI†).

Table 3 XPS analysis of a Me-TATA (**2**) monolayer on Au(111)

Element	Binding energy/eV	Relative intensity ^a	Calc. stoichiometry	Assignment
C 1s	284.6 ± 0.1	0.842 ± 0.060	0.795	Arom. + aliph. C-N
	285.4 ± 0.1	0.158 ± 0.016	0.205	
N 1s	398.9 ± 0.1	0.052 ± 0.004	0.068	All N atoms

^a Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15%.

In Fig. 6 the XP spectra of the CF₃Azo-TATA platform are shown. In the survey spectrum displayed in Fig. 6a a noticeable larger secondary electron background and weaker gold lines are found. This is attributed to the increased thickness of the adlayer (see the calculated values for the different adlayers summarized in Table 5), which leads to an attenuation of the gold lines and a more effective creation of slow electrons. Again as for the other platforms high resolution C 1s and N 1s spectra were measured. In the C 1s signal all carbon atoms are essentially located in the main line at 284.5 eV, except the carbon atoms bonded to the nitrogen atoms located in the peak at 285.5 eV and the aliphatic carbon atom bonded to three fluorine atoms centered at 292.8 eV. This is in good agreement with the results of the Me-TATA molecule. The carbon atoms of the azobenzene unit coincide with the carbon atoms of the platform. This is also expected because of their comparable chemical and electronical environments. The stoichiometry of the different carbon species correlates with the theoretical values.

The N 1s line is broadened because of the signals of the three nitrogen atoms of the TATA platform and the signals of the two nitrogen atoms of the azobenzene units show a strong overlap and cannot be resolved energetically. In analogy to the Me-TATA platform the N 1s line is shifted to lower binding energies at 399.9 eV (Table 4).

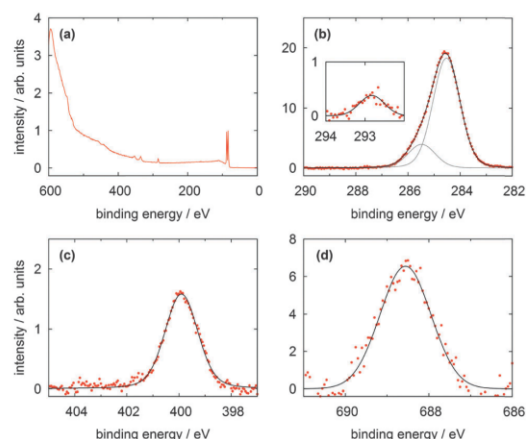


Fig. 6 XP spectra of a CF₃Azo-TATA (**3**) monolayer on Au(111) showing (a) the survey spectrum, (b) the C 1s, (c) the N 1s and (d) the F 1s lines.

Table 4 XPS analysis of a CF₃Azo-TATA (3) monolayer on Au(111)

Element	Binding energy ^a /eV	Relative intensity ^a	Calc. stoichiometry	Assignment
C 1s	284.5 ± 0.1	0.809 ± 0.063	0.793	Arom. + aliph. C-N C-F
	285.5 ± 0.1	0.175 ± 0.015	0.190	
	292.8 ± 0.1	0.016 ± 0.002	0.017	
N 1s	399.9 ± 0.1	0.070 ± 0.005	0.086	All N atoms
F 1s	688.6 ± 0.1	0.126 ± 0.031	0.052	All F atoms

^a Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15%.

Fig. 6d shows that a clear F 1s line can be observed indicative of the three fluorine atoms. The presence of the marker atom or group (in this case CF₃) provides clear evidence for the adsorption of the intact molecule. Trifluoromethyl marker groups are often reported in literature, but problems with radiation damage are sometimes described.^{17,18,22} In our experiments no changes in the measured spectra with time were observed, indicating that beam damage is negligible. The used beamline has a comparatively small photon flux on a large spot, which helps to reduce radiation damage significantly.¹⁸

The analysis of the XP spectra of all investigated molecules further show that different to multilayers almost no water is co-adsorbed with the monolayer. This can be already seen by the absence of a line in the O 1s region around 532 eV in the survey spectra.

Due to the geometric structure of the molecules on the gold surface and the very high surface sensitivity of the XPS measurements it is not expected that the stoichiometric ratios will fit exactly. Depending on the location of an atom relative to other atoms its XPS signal can be more or less attenuated by elastic or inelastic scattering of the photoelectrons on surrounding atoms. The hydrocarbon side groups are expected to be not completely flat on the surface, rather they stick out of the surface layer and can even cover atoms of the neighboring molecules. Hence they could also contribute to scattering effects and therefore could influence the observed intensity ratios, for example between carbon and nitrogen. Furthermore, the mainly perpendicularly oriented azobenzene unit (see below) should lead to signal attenuation from lower lying atoms, whereas the signal of the headgroup should be not attenuated. On the other hand due to the wide spacing of the azobenzene units the attenuation cannot be simply estimated by assuming a homogeneous monolayer with a well-defined electron mean free path and the exact attenuation will depend on the local conformation of the adsorbed molecules on the Au(111) surface and is thus very hard to be taken into account. For these reasons it is not surprising that the stoichiometry between the carbon and the nitrogen atoms in the mono- and the multilayer does not fit exactly. The nitrogen signal shows a lower intensity than expected. Furthermore, after background removal, a broad feature at high binding energy in the N 1s spectra appears in some monolayer samples (FAzo-TATA and IAzo-TATA). This could be attributed to a π - π^* shake-up which is expected for

Table 5 Experimentally determined thickness d_{exp} and maximal theoretical height d_{max} (distance from the Au surface layer to the highest atom of the headgroup according to DFT calculations) of the different studied TATA adlayers on Au(111). The error is estimated to be $\geq 25\%$ of the reported thickness. The experimental thicknesses are in good agreement with the theoretical estimations, assuming a planar adsorption of TATA molecules and a vertical orientation of the functional groups

Substance	d_{max}/nm	d_{exp}/nm
TATA (1)	0.57–0.93	0.78
Me-TATA (2)	0.66–0.93	0.72
CF ₃ Azo-TATA (3)	1.99	1.19
FAzo-TATA (4)	1.84	1.31
IAzo-TATA (5)	2.01	1.01

conjugated aromatic systems. However, due to its apparently very low intensity and inherently broad lineshape it is generally not well distinguishable from the background and is frequently not observable after background subtraction. It was thus only included in the fitting process when a significant signal remained on the high binding energy side after background removal.

The ratio of fluorine to carbon in the monolayers shows a too large fluorine value compared to the stoichiometric value which is attributed to the negligible attenuation of the fluorine signal headgroup (see above). In contrast, the multilayers exhibit a slightly too small fluorine content, because the polar groups are expected to be located below the surface to reduce the surface energy (in the physisorbed multilayer the molecules can orient themselves in a way that the unpolar hydrocarbon side groups will be located on the surface). Note that the quantitative analysis of multilayers is even more difficult because they show typically a very inhomogeneous thickness distribution as well as a much higher degree of impurities, e.g. water. In addition, solvent molecules could be trapped in thicker layers.

The thickness of the adlayers can be roughly estimated from the ratios of the relative intensities of the C 1s/Au 4f_{7/2} signals and a reference substance (here dodecylthiol with a known thickness of $1.7 \pm 0.1 \text{ nm}^3$). Table 5 shows the determined thickness of all discussed monolayers. Since the arrangement of the alkyl chains is not exactly known, a range is given for the bare cation and the Me-TATA platform, which represents the lower and upper theoretically possible adlayer thickness (see ESI† for details). The adlayer thickness of a TATA and a Me-TATA monolayer determined by XPS is in good agreement with the theoretical range. The calculated heights of azobenzene-TATA platforms are given by the distance from the plane of the gold surface atoms to the highest atom of the headgroup of the free molecule. The exact arrangement of the alkyl chains can be neglected, because the azobenzene group on top of the platform is higher than the maximal height of the upstanding alkyl chain. The obtained thickness values for the adlayers of these functionalized TATA molecules are clearly higher than for the bare platforms. However, in comparison to the calculated heights, they are lower than expected. This is likely caused by the lower packing density of TATA molecules and the corresponding low

density of the vertical functional groups on surfaces compared to dodecylthiol SAMs, which should lead to a systematic underestimation of the adlayer thickness. All in all the values are (within the $\sim 25\%$ error of the thickness estimation) fully consistent with the presence of intact and commensurable monolayers.

NEXAFS results

NEXAFS spectra have been measured at the carbon and nitrogen K-edges for monolayers and multilayers on Au(111) single crystals of all discussed TATA platforms. To assign the various π^* resonances, DFT calculations of the free molecules were performed (B3LYP/6-31G*). The calculations do not take into account the presence of the core-hole in the NEXAFS excited state, the interaction between the molecule and the surface, therefore they can only give rough estimates for the excited state orbitals and the energy differences between different NEXAFS resonances. The contour plots of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) up to the LUMO+5 of the bare TATA platform are shown in Fig. 7.

The NEXAFS spectra of the bare TATA cation are shown in Fig. 8a and b. The C K-edge spectrum of the TATA platform monolayer, shown in Fig. 8a, exhibits four pre-edge π^* resonances. Above the edge several broad σ^* resonances can be observed, the most pronounced one located at 293 eV. The first, very small π^* resonance located at 284.7 eV can be assigned to the LUMO transition. The contour plot shows that carbon and nitrogen are similarly involved in this molecular orbital. This resonance exhibits a clear angular dependency, *i.e.* it decreases at larger angles of incidence. The second π^* resonance located at 285.2 eV can be assigned to the degenerated LUMO+1 and LUMO+2. The intensity of this resonance decreases at larger angles as well, but doesn't vanish completely. There is a significant intensity left at 90° , which may be caused by distortion of the molecular orbitals due to the adsorption process on the gold surface. The third π^* resonance at 286.1 eV can be attributed to LUMO+3 and seems to vanish completely at 90° . The last π^* resonance located at 287.0 eV can be assigned to the LUMO+4/+5 which are also degenerated. Solely on the basis of the carbon edge the orientation cannot be clearly considered to be planar on the surface, because of the distinct intensities remaining in the 90° spectra. However, since NEXAFS probes

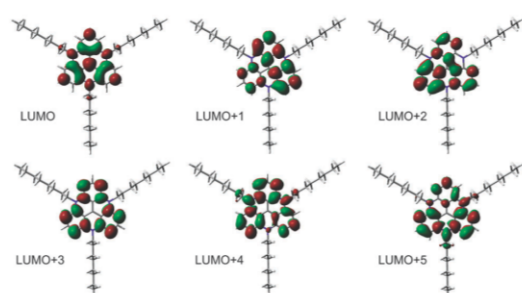


Fig. 7 Contour plots of LUMO up to LUMO+5 of the bare TATA platform (B3LYP/6-31G*).

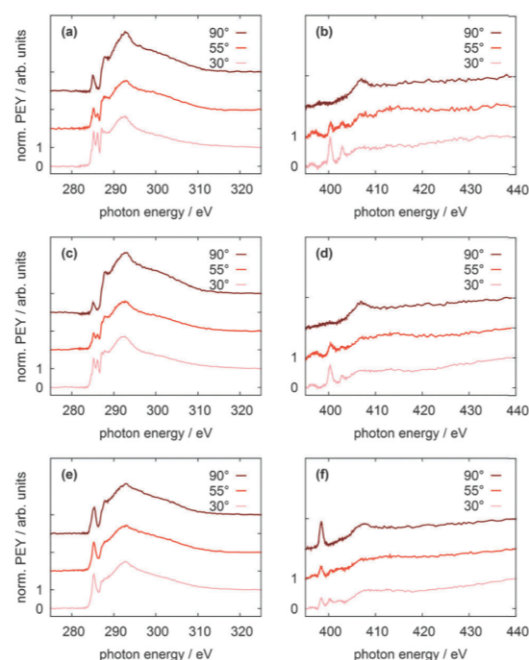


Fig. 8 NEXAFS spectra of different TATA adlayers on Au(111). Left: C K-edge spectra; right: N K-edge spectra. (a, b): TATA cation; (c, d): Me-TATA platform; (e, f): CF₃Azo-TATA platform. All measurements were performed at five angles of incidence (30° , 45° , 55° , 70° and 90°). For clarity, only three angles of incidence are displayed and the spectra are shifted by fixed offsets on the vertical axis.

the transition dipole moment into unoccupied orbitals there could also be an effect of the changes at these orbitals due to the interaction with the gold surfaces, *e.g.* a distortion of the dipole orientation of the orbitals. Another contribution could originate from the adsorption of molecules in a tilted configuration at defects (step edges *etc.*). The N K-edge NEXAFS spectra provide more extensive information about the orientation. The contour plots of LUMO+1, LUMO+2, and LUMO+3 show that the heterocyclic nitrogen has no influence on these orbitals. Only LUMO and LUMO+4/+5 transitions include the nitrogen atoms. At the N K-edge these two π^* resonances located at 400.3 eV and 403.0 eV are both observed in the monolayer (Fig. 8b) and the multilayer (see ESI†). They also exhibit a strong angular dependence with vanishing intensity at 90° . The orientation angles of the molecular orbitals (parallel to the surface) as determined from fitting are shown in Table 6. These angles indicate that the nitrogen-containing part of the TATA platform adsorbs almost flat on the surface.

The C K-edge NEXAFS spectrum of the Me-TATA platform (Fig. 8c) is similar to that of the bare TATA cation. There are no significant differences between the spectra, suggesting that the TATA cation is not adsorbed as a pure cation onto the gold surface. This is supported by the N K-edge spectra of both platforms, which also are very similar. Furthermore, these observations

Table 6 Assignment of the NEXAFS resonances and comparison with theoretical results of the bare TATA platform monolayer. Δ describes the difference between the individual LUMO+x and LUMO and Δ_{calc} describes the theoretical values at the B3LYP/6-31G* level of theory. The resonances at the various energies are given in eV, the angles are defined with respect to the surface

Resonance	C 1s (Δ)	Angle	N 1s (Δ)	Angle	Δ_{calc}
LUMO	284.7 (0.0)	15.3 \pm 25.8	400.3 (0.0)	10.5 \pm 11.8	0.0
LUMO+1/+2	285.2 (0.5)	32.0 \pm 1.7			1.3
LUMO+3	286.1 (1.4)	14.2 \pm 4.2			1.7
LUMO+4/+5	287.0 (2.3)	23.6 \pm 8.3	403.0 (2.7)	22.9 \pm 4.4	3.0

are in good agreement with the XPS results (see above), which clearly indicate that the BF_4^- anions are not coadsorbed with the TATA monolayer. For a more detailed physical interpretation of this observation one needs to consider that both XPS and NEXAFS measurements start with the creation of a core hole and thus may be affected by significant final state effects. Specifically, charge transfer from the gold surface to the TATA platform may be caused by the creation of a core hole, leading to an apparent reduction in larger cationic character.

The only difference between TATA and Me-TATA platforms in the NEXAFS analysis is the assignment of the resonances to the individual calculated LUMOs of the free molecule. In functionalized TATA platforms the LUMOs cannot be resolved unambiguously. The spectra and the calculated molecular orbitals are shown in the ESI.†

The C K-edge of the $\text{CF}_3\text{Azo-TATA}$ (Fig. 8e) shows just one broadened π^* resonance. By fitting this signal, three resonances could be identified. The first π^* resonance is located at 284.3 eV, the second at 285.3 eV and the third at 286.5 eV (Table 7). The calculated orbitals are shown in Fig. 9. The assignment of the observed resonances to the calculated molecular orbitals of functionalized TATA platforms is more difficult than in the case of the bare TATA cation. Since the chemical shifts of the different transitions are very similar, there is a large overlap. Only the transition to the LUMO can be assigned. LUMO+1 to LUMO+2 and LUMO+3 to LUMO+5 cannot be individually resolved. In addition, the expected surface effect, causing distortions of the molecular orbitals, further complicates the assignment.

The measurements with different angles of incidence indicate an angular dependency, where the intensity slightly decreases at an angle of 90° . The intensity at 90° is much higher than the one of the TATA platform without an azobenzene unit. This can be explained by the overlap of the π^* resonances of the flat lying TATA platform and the perpendicular standing azobenzene unit. In this case it is impossible to obtain exact information

Table 7 NEXAFS resonances of the $\text{CF}_3\text{Azo-TATA}$ platform monolayer on Au(111). The resonances at the various energies are given in eV, the angles are defined with respect to the surface

Resonance	C 1s (Δ)	Angle	N 1s (Δ)	Angle
π_1	284.3 (0.0)	45.1 \pm 3.4	398.5 (0.0)	83.6 \pm 16.4
π_2	285.3 (1.0)	53.4 \pm 2.0	400.4 (1.9)	13.5 \pm 6.6
π_3	286.5 (2.2)	43.4 \pm 0.1	—	—

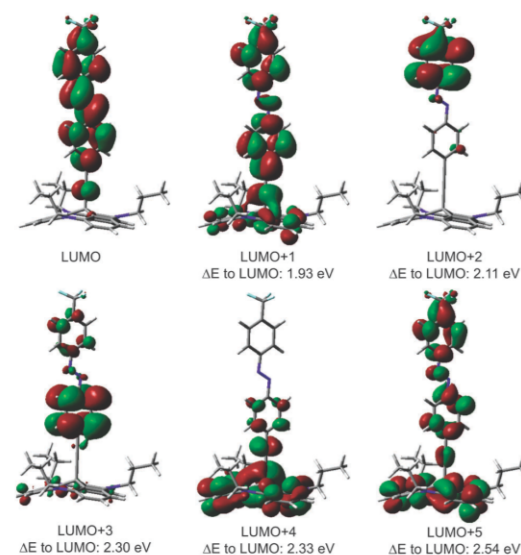


Fig. 9 Contour plots of LUMO up to LUMO+5 transitions of the $\text{CF}_3\text{Azo-TATA}$ platform with calculated energies given as differences to the LUMO transition (B3LYP/6-31G*).

about the orientation of the molecule on the surface. The spectrum of the N K-edge of the $\text{CF}_3\text{Azo-TATA}$ platform (Fig. 8f) exhibits two π^* resonances. The calculations show that for the LUMO only the nitrogen atoms of the azobenzene unit are involved, but not those of the platform. A transition to the LUMO should appear in the first resonance. In addition, the energy position of the first π^* resonance corresponds well to the characteristic π^* resonance reported in the literature for azobenzene units,^{19–21} and is thus with high certainty assigned to a N 1s– π^* transition of the azobenzene unit. The intensity of this resonance depends strongly on the angle of the incident polarized X-ray beam. Note that variation of the angle of incidence causes a change of the direction of the electric field vector of the incident polarized light relative to the direction of the transition dipole moment of the excitation from the N 1s core hole to the LUMO. From a quantitative analysis of the data an angle of $84 \pm 16^\circ$ between the molecular axis of the azobenzene groups and the surface is obtained, indicating that the azobenzene unit is standing perpendicular to the surface. The second, very small resonance originates from the platform nitrogens and shows the same polarization as observed for the pure platform molecule.

Comparing the different azobenzene-TATA molecules there is a clear similarity of the observed resonances. The energy positions of the observed resonances are in good agreement with the calculated values. The C K-edges are very similar to each other indicating a similar electronic structure of the different azobenzene TATA platforms. But the strong overlap of resonances from the platform and the azobenzene unit does not allow a clear statement about the orientation of the molecules relative

to the surface. In contrast, the LUMO resonance at the N K-edge located only on the azobenzene unit indicates an almost perpendicular standing azobenzene unit.

Experimental

Synthesis and adlayer preparation

TATA platform synthesis^{11,24} (for Me-TATA platform see ESI†) and monolayer preparation¹⁰ has been described in detail in our previous publications. All compounds were characterized by NMR and mass spectroscopy and exhibit a purity of >99%.

Au(111) single crystals with surface diameters of 12 mm, oriented within 0.3° (MaTeCK) were employed as substrates. The crystals were annealed in a butane gas flame for 5 min. For preparation of the monolayers the cleaned substrates were immersed into solutions of the TATA molecules in ethanol (TATA cation) or toluene (functionalized TATA platforms) (Merck, p.a.) with concentrations of 1 to 100 µmol for 30 to 60 min. Typically, the preparation was carried out at room temperature, but in some experiments the solutions were kept at 80 °C during immersion to increase the surface mobility of the adsorbate molecules. Afterwards, excess TATA molecules were removed by immersing the adlayer-modified substrates for several seconds to 15 min into the pure solvent, which was again heated in some experiments. For multilayer preparation 50 to 200 µl of 100 µmol solutions of the TATA molecules, corresponding to 25 to 100 ideal TATA monolayers were dried on the substrates surfaces. Finally, the samples were dried under ambient conditions, transferred to the beamline in a clean, airtight container, and directly afterwards introduced into the experimental setup.

Instrumentation

The measurements were performed at the BESSY II synchrotron radiation facility at the HE-SGM beamline. The energy resolution $\Delta E/E$ of the used beamline setup is $\sim 1/800$, corresponding to a resolution in the range of 350–700 meV in the mainly used photon energy range from 280–540 eV. The incoming light shows a linear polarization of 0.91 as previously determined with a HOPG sample.²⁵ The polarization direction can be varied by rotating the sample around the polar axis of the manipulator. The XPS measurements were performed using a hemispherical VG Scienta R3000 photoelectron analyzer in a normal emission geometry. To record the NEXAFS data a partial electron yield setup was used, using retarding voltages of –150 V and –250 V for measurements of the C K and N K absorption edges, respectively.

Analysis

XPS. For determination of the relative composition of the TATA adlayers, the XP spectra were energy-corrected using the Au 4f_{7/2} line at a binding energy of 84.0 eV as reference. Background correction was done using a Shirley background for the Au 4f lines and a linear background or a combination of a Shirley and a linear background for the lines of all other species.

Non-linear least square fitting was performed using Voigt functions. For quantitative comparison of the chemical composition of the adlayers, the spectra of the different species were corrected by the number of scans, the beam intensity, empirically determined analyzer transmission coefficients, and the appropriate photoionization cross sections obtained from the table of Yeh and Lindau.²⁶ The thickness of the adlayers was determined from the XPS results using the measured C 1s to Au 4f ratio of the different TATA layers and a reference compound with known thickness (here dodecylthiol with a known thickness of 1.7 ± 0.1 nm²³).²⁷

NEXAFS. The NEXAFS spectra were first shifted to the correct energy using a characteristic resonance of the reference spectrum (located at 284.90 eV for a calibrated HOPG NEXAFS spectrum) measured on the carbon contaminated gold grid. Second, the pre-edge background was set to 1 (*i.e.*, for the C K-edge determined at 275.0 ± 2.5 eV and the N K-edge at 388.75 ± 2.5 eV). To correct for the photon flux, all spectra were divided by the spectrum obtained for a freshly sputtered clean gold substrate and then edge-step normalized (using the average intensities for the C K-edge between 275 ± 0.6 eV and 325 ± 0.6 eV and for the N K-edge between 395 ± 0.6 eV and 440 ± 0.6 eV as pre- and post-edge). The normalized spectra were fitted employing a step function for the absorption edge and Gaussians for the π^* and σ^* resonances. In all spectra, the width of the step function was set to 0.2 eV. The series of spectra of a specific sample measured at different angles of incidence were fitted with the same parameter set, *i.e.*, the energies of the resonances were allowed to vary in maximum by 0.2 eV and the half-widths at full maximum by 0.3 eV, as in agreement with the estimated experimental resolution. For determination of the orientation of the molecular orbitals, the angular dependence of the intensities I of the π^* resonances were finally fitted to model functions for the angular dependence:

$$I = A \left[P \cos^2 \theta \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \right) + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right] \quad (1)$$

with the specific amplitudes of the resonances (A), the degree of polarization ($P = 0.91$, see above), the angle of incidence (θ), and the tilt angle of the transition dipole moment of the molecule with respect to the surface normal (α).

Conclusions

Adlayers of the Triazatriangulenium (TATA) cation and its azobenzene-functionalized derivatives on Au(111) were characterized by synchrotron-based X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS). All these adlayers exhibit a well-defined molecular arrangement with a highly ordered hexagonal structure with commensurate lattice parameters according to STM measurements. The quantitative XPS analysis allows an assignment of the individual carbon and nitrogen species, which is in rather good agreement with the expectations. Fluorine or iodine head groups could be detected as well. The assignment of the NEXAFS resonances

was supported by DFT calculations. Although the C K-edge spectra of all molecules are not very conclusive with respect to the orientation of the molecule on the surface, the first N K-edge resonance, which can be assigned to the LUMO located solely on the azobenzene unit clearly indicates a perpendicular standing azobenzene unit. In summary, the measurements show that this novel class of molecules adsorb intact on the surface from solution and in a well-defined geometry with the central functional groups oriented along the surface normal.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support by Deutsche Forschungsgemeinschaft *via* Sonderforschungsbereich 677. We further thank Christof Wöll (KIT, Karlsruhe) for providing the Prevac endstation and the HE-SGM CRG as well as the BESSY staff for technical support of the XPS and NEXAFS measurements.

References

- (a) V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 202–220, DOI: 10.1002/cphc.200700528; (b) W. R. Browne and B. L. Feringa, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2009, **60**, 407–428, DOI: 10.1146/annurev.physchem.040808.090423; (c) K. Tamada, H. Akiyama, T.-X. Wei and S.-A. Kim, *Langmuir*, 2003, **19**, 2306–2312, DOI: 10.1021/la0258493; (d) V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samori, M. Mayor and M. A. Rampi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3407–3409, DOI: 10.1002/anie.200705339.
- S. Krakert and A. Terfort, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 303.
- P. Tegeder, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**, 394001, <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=39/a=394001>.
- G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 1938, 633–642, DOI: 10.1039/JR9380000633.
- F. Hamelmann, U. Heinzmann, U. Siemeling, F. Bretthauer and J. Vor der Brüggen, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **222**, 1–5, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433203010031>.
- (a) M. Elbing, A. Błaszczuk, C. von Hänisch, M. Mayor, V. Ferri, C. Grave, M. A. Rampi, G. Pace, P. Samori, A. Shaporenko and M. Zharnikov, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 2972–2983, DOI: 10.1002/adfm.200800652; (b) T. Weidner, F. Bretthauer, N. Ballav, H. Motschmann, H. Orendi, C. Bruhn, U. Siemeling and M. Zharnikov, *Langmuir*, 2008, **24**, 11691–11700, DOI: 10.1021/la802454w; (c) R. Klajn, *Pure Appl. Chem.*, 2010, **82**, 2247–2279; (d) T. Kondo and K. Uosaki, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2007, **8**, 1–17, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138955670700024X>; (e) P. S. Weiss, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1772–1781, DOI: 10.1021/ar8001443; (f) U. Jung, O. Filinova, S. Kuhn, D. Zargarani, C. Bornholdt, R. Herges and O. Magnussen, *Langmuir*, 2010, **26**, 13913–13923, DOI: 10.1021/la1015109; (g) V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samori, M. Mayor and M. A. Rampi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3407–3409, DOI: 10.1002/anie.200705339.
- (a) U. Jung, B. Baisch, D. Kaminski, K. Krug, A. Elsen, T. Weineisen, D. Raffa, J. Stettner, C. Bornholdt, R. Herges and O. Magnussen, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **619**–**620**, 152–158, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072808001484>; (b) U. Jung, M. Müller, N. Fujimoto, K. Ikeda, K. Uosaki, U. Cornelissen, F. Tuzcek, C. Bornholdt, D. Zargarani, R. Herges and O. Magnussen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **341**, 366–375, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979709012533>; (c) S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges and O. M. Magnussen, *Surf. Sci.*, 2015, **632**, 71–76, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602814002611>.
- U. Jung, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *Electrochim. Acta*, 2013, **112**, 869–880, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613012292>.
- U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tuzcek, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *Langmuir*, 2011, **27**, 5899–5908, DOI: 10.1021/la104654p.
- B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **131**, 442–443, DOI: 10.1021/ja807923f.
- J. Kubitschke, C. Näther and R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 5041–5055, DOI: 10.1002/ejoc.201000650.
- S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4481–4487, DOI: 10.1039/B922882A.
- S. Kuhn, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges and O. Magnussen, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8880–8882, DOI: 10.1039/C1CC12598B.
- M. Müller, U. Jung, V. Gusak, S. Ulrich, M. Holz, R. Herges, C. Langhammer and O. Magnussen, *Langmuir*, 2013, **29**, 10693–10699, DOI: 10.1021/la401825f.
- H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Lemke, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges and F. Tuzcek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 22643–22650, DOI: 10.1039/C4CP03438D.
- U. Jung, C. Schütt, O. Filinova, J. Kubitschke, R. Herges and O. Magnussen, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 25943–25948, DOI: 10.1021/jp310451c.
- R. Schmidt, E. McNellis, W. Freyer, D. Brete, T. Gießel, C. Gahl, K. Reuter and M. Weinelt, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2008, **93**, 267–275, DOI: 10.1007/s00339-008-4829-z.
- D. Brete, D. Przyrembel, C. Eickhoff, R. Carley, W. Freyer, K. Reuter, C. Gahl and M. Weinelt, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**, 394015, <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=39/a=394015>.
- E. Ludwig, T. Strunskus, S. Hellmann, A. Nefedov, C. Woll, L. Kipp and K. Rossnagel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 20272–20280, DOI: 10.1039/C3CP53003E.
- E. R. McNellis, C. Bronner, J. Meyer, M. Weinelt, P. Tegeder and K. Reuter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6404–6412, DOI: 10.1039/C001978J.
- R. Schmidt, S. Hagen, D. Brete, R. Carley, C. Gahl, J. Dokic, P. Saalfrank, S. Hecht, P. Tegeder and M. Weinelt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4488–4497, DOI: 10.1039/B924409C.

- 22 (a) S. Frey, K. Heister, M. Zharnikov and M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 1979–1987, DOI: 10.1039/A910314G; (b) M. Zharnikov, S. Frey, K. Heister and M. Grunze, *Langmuir*, 2000, **16**, 2697–2705, DOI: 10.1021/la991034r.
- 23 T. Kondo, M. Yanagida, K. Shimazu and K. Uosaki, *Langmuir*, 1998, **14**, 5656–5658, DOI: 10.1021/la980517c.
- 24 (a) Bo. W. Laursen and F. C. Krebs, *Chem. – Eur. J.*, 2001, **7**, 1773–1783, DOI: 10.1002/1521-3765(20010417)7:8<1773::AID-CHEM17730>3.0.CO;2-F; (b) T. Tellkamp, *Dissertation: Synthese neuer Photoschalter zur Funktionalisierung von Triazatriangulenen auf Goldoberflächen*, 2014.
- 25 F. Chesneau, H. Hamoudi, B. Schüpbach, A. Terfort and M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 4773–4782, DOI: 10.1021/jp111710x.
- 26 J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables*, 1985, **32**, 1–155, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0092640X85900166>.
- 27 (a) O. Dannenberger, K. Weiss, H.-J. Himmel, B. Jäger, M. Buck and C. Wöll, *Thin Solid Films*, 1997, **307**, 183–191, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609097002800>; (b) H.-J. Himmel, K. Weiss, B. Jäger, O. Dannenberger, M. Grunze and C. Wöll, *Langmuir*, 1997, **13**, 4943–4947, DOI: 10.1021/la970121l.

Supplementary Information

X-ray spectroscopy characterization of azobenzene- functionalized triazatriangulenium adlayers on Au(111) surfaces

*Sandra Ulrich^a, Ulrich Jung^b, Thomas Strunskus^c, Christian Schütt^a, Andreas
Bloedorn^b, Sonja Lemke^b, Eric Ludwig^b, Lutz Kipp^b, Franz Faupel^c, Olaf
Magnussen^b and Rainer Herges^{*a}*

1. Additional XP spectra
2. Additional NEXAFS spectra
3. DFT Calculations
4. Synthesis

1. Additional XP spectra

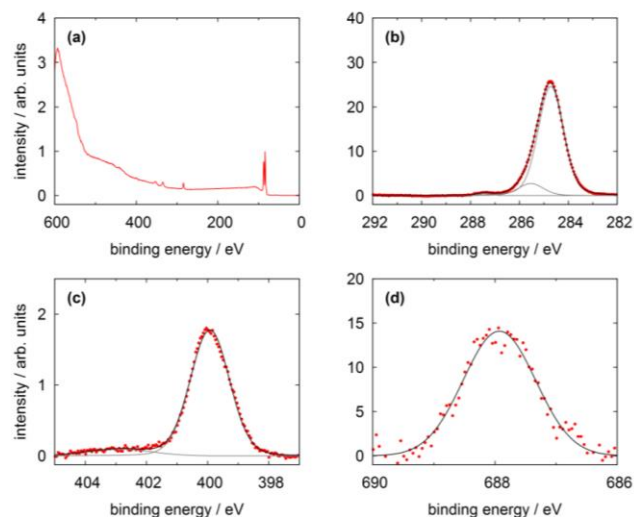


Figure S 1: XP spectra of a FAzo-TATA monolayer on Au(111) showing (a) a survey spectrum, (b) the C 1s, (c) the N 1s and (d) the F 1s region.

Table S 2: Quantitative analysis of the XPS results of FAzo-TATA monolayer. * Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15 %.

element	binding energy (eV)*	relative intensity*	calc. stoichiometry	assignment
C 1s	284.7 ± 0.1	0.885 ± 0.130	0.789	arom. + aliph.
	285.5 ± 0.1	0.098 ± 0.018	0.193	C-N
	287.4 ± 0.1	0.017 ± 0.003	0.018	C-F
N 1s	399.9 ± 0.1	0.064 ± 0.009	0.088	all N atoms
F 1s	687.9 ± 0.1	0.061 ± 0.027	0.018	all F atoms

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

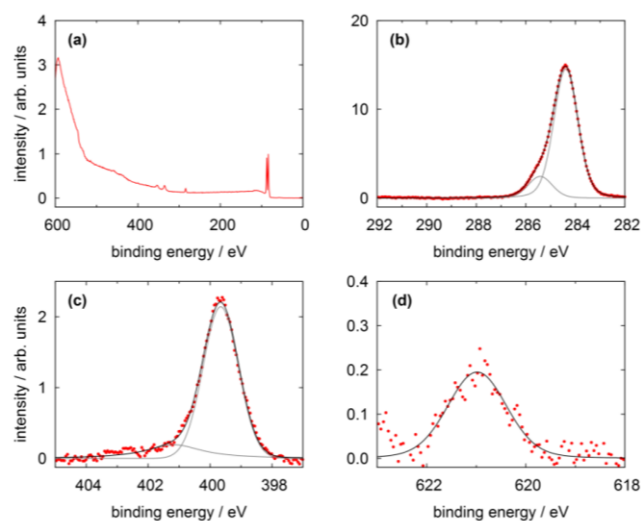


Figure S 3: XP spectra of a IAzo-TATA monolayer on Au(111) showing (a) a survey spectrum, (b) the C 1s, (c) the N 1s and (d) the I 3d_{5/2} region.

Table S 4: Quantitative analysis of the XPS results of IAzo-TATA monolayer. * Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15 %.

element	binding energy (eV)*	relative intensity*	calc. stoichiometry	assignment
C 1s	284.4 ± 0.1	0.856 ± 0.018	0.807	arom. + aliph.
	285.4 ± 0.1	0.144 ± 0.004	0.193	C-N
N 1s	399.7 ± 0.1	0.126 ± 0.003	0.088	all N atoms
I 3d	621.0 ± 0.1	0.004 ± 0.001	0.018	all I atoms

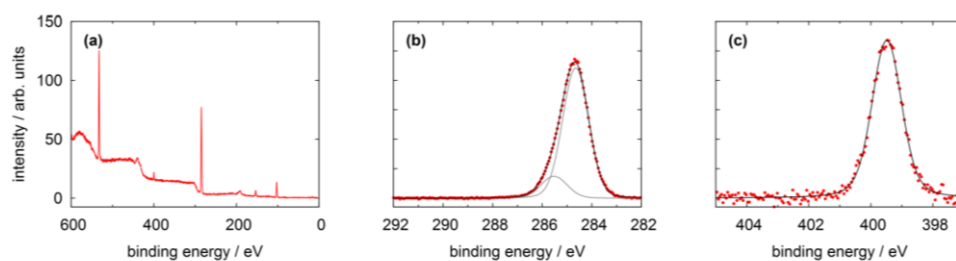


Figure S 5: XP spectra of a Me-TATA multilayer on Au(111) showing (a) a survey spectrum, (b) the C 1s and (c) the N 1s region.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Table S 6: Quantitative analysis of the XPS results of Me-TATA multilayer. * Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15 %.

element	binding energy (eV)*	relative intensity*	calc. stoichiometry	assignment
C 1s	284.7 ± 0.1	0.856 ± 0.071	0.795	arom. + aliph.
	285.5 ± 0.1	0.144 ± 0.016	0.205	C-N
N 1s	399.5 ± 0.1	-	0.068	all N atoms

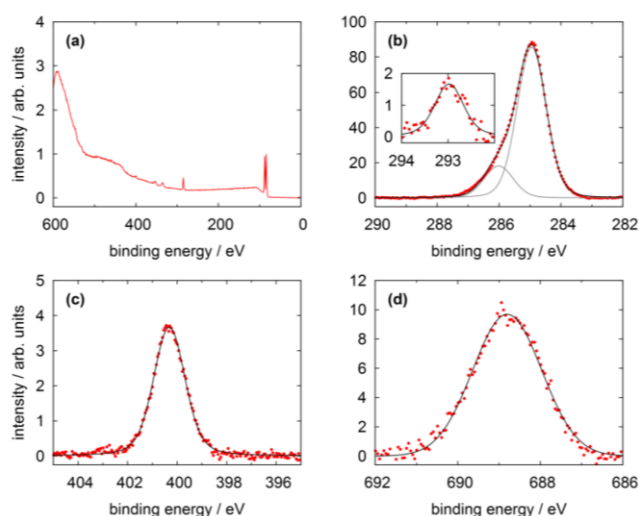


Figure S 7: XP spectra of a $\text{CF}_3\text{Azo-TATA}$ multilayer on Au(111) showing (a) a survey spectrum, (b) the C 1s, (c) the N 1s and (d) the F 1s region.

Table S 8: Quantitative analysis of the XPS results of $\text{CF}_3\text{Azo-TATA}$ multilayer. * Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15 %.

element	binding energy (eV)*	relative intensity*	calc. stoichiometry	assignment
C 1s	284.9 ± 0.1	0.812 ± 0.051	0.793	arom. + aliph.
	286.0 ± 0.1	0.173 ± 0.012	0.190	C-N
	293.0 ± 0.1	0.015 ± 0.001	0.017	C-F
N 1s	400.3 ± 0.1	0.035 ± 0.002	0.086	all N atoms
F 1s	688.8 ± 0.1	0.031 ± 0.006	0.052	all F atoms

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

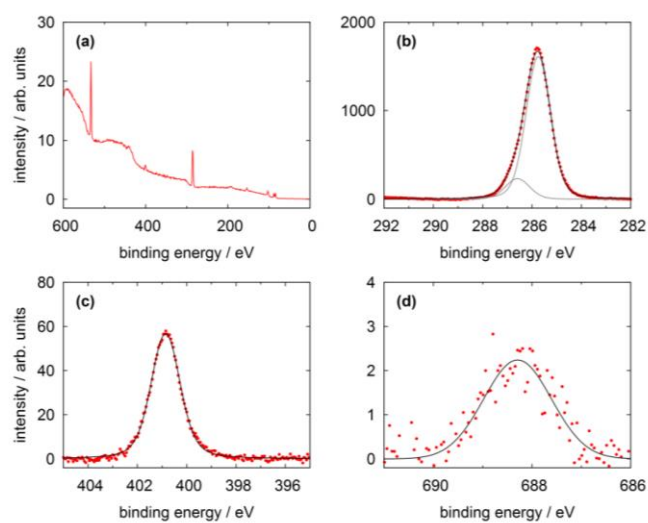


Figure S 9: XP spectra of a FAzo-TATA multilayer on Au(111) showing (a) a survey spectrum, (b) the C 1s, (c) the N 1s and (d) the F 1s region.

Table S 10: Quantitative analysis of the XPS results of FAzo-TATA multilayer. * Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15 %.

element	binding energy (eV)*	relative intensity*	calc. stoichiometry	assignment
C 1s	285.7 ± 0.1	0.873 ± 0.073	0.789	arom. + aliph.
	286.6 ± 0.1	0.127 ± 0.014	0.193	C-N
			0.018	C-F
N 1s	400.9 ± 0.1	0.031 ± 0.002	0.088	all N atoms
F 1s	688.3 ± 0.1	0.003 ± 0.001	0.018	all F atoms

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

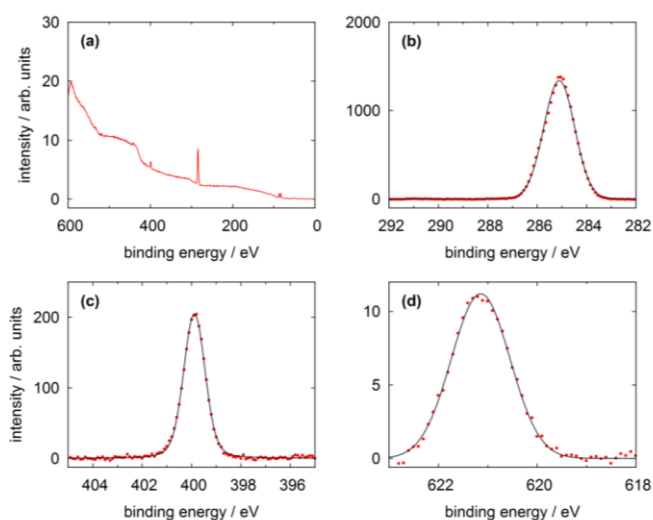


Figure S 11: XPS spectra of a IAzo-TATA multilayer on Au(111) showing (a) a survey spectrum, (b) the C 1s, (c) the N 1s and (d) the I 3d_{5/2} region.

Table S 12: Quantitative analysis of the XPS results of IAzo-TATA multilayer. * Only the direct fitting errors are given. The total error cannot be inferred in a straight-forward manner and is estimated to be 15 %.

element	binding energy (eV)*	relative intensity*	calc. stoichiometry	assignment
C 1s	285.1 ± 0.1	1.000 ± 0.039	0.807	arom. + aliph.
N 1s	399.9 ± 0.1	0.153 ± 0.005	0.088	all N atoms
I 3d	621.1 ± 0.1	0.003 ± 0.001	0.018	all I atoms

2. Additional NEXAFS spectra

2.1 Monolayer

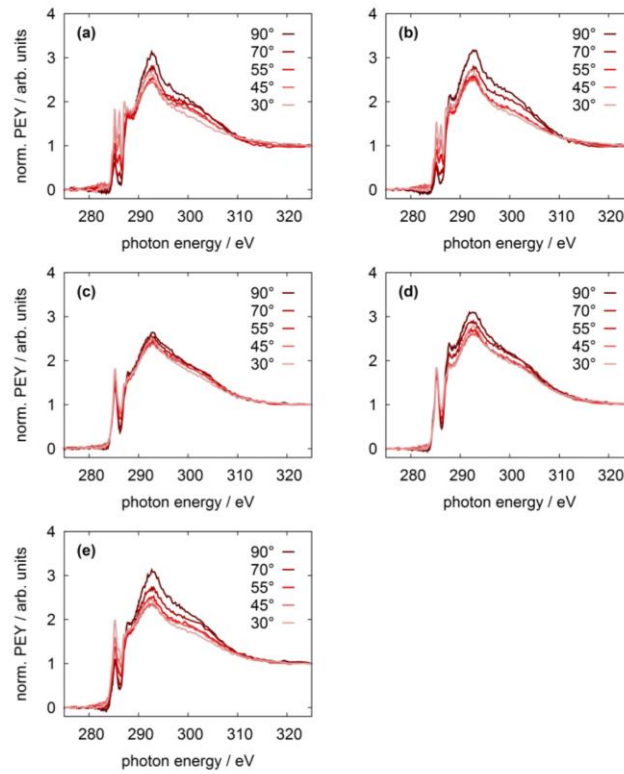


Figure S 13: NEXAFS spectra of C K-edge of (a) a TATA, (b) a Me-TATA, (c) a CF₃Azo-TATA, (d) a FAzo-TATA-, (e) a IAzo-TATA monolayer.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

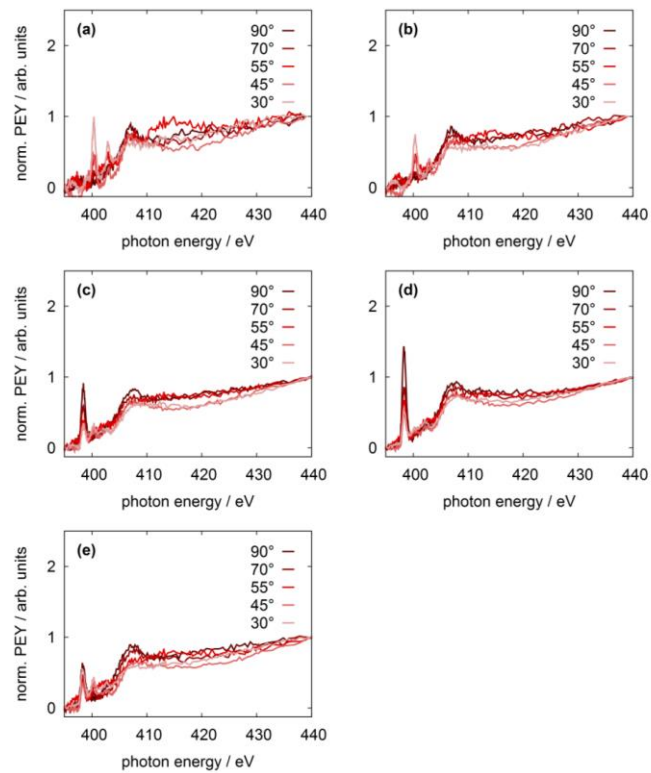


Figure S 14: NEXAFS spectra of N K-edge of (a) a TATA, (b) a Me-TATA, (c) a CF₃Azo-TATA, (d) a FAzo-TATA, (e) a IAzo-TATA monolayer.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

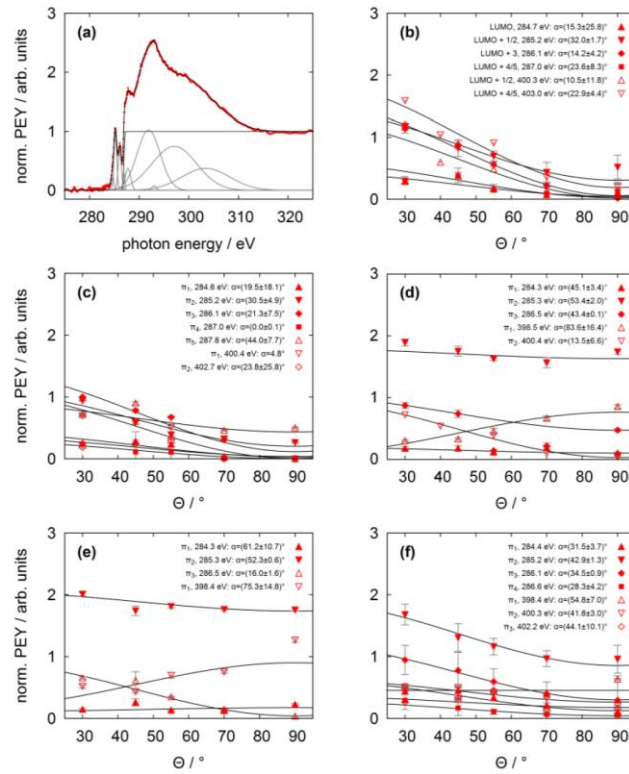


Figure S 15: Survey plots for determination of the angle dependency of the individual π^* resonances of (a,b) a TATA, (c) a Me-TATA, (d) a $\text{CF}_3\text{Azo-TATA}$, (e) a FAzo-TATA , (f) a IAzo-TATA monolayer.

Table S 16: NEXAFS spectral analysis of Me-TATA monolayer on Au(111) single crystal. The resonances at the various energies are given in eV, the angles are defined with respect to the surface.

resonance	C 1s (Δ)	angle	N 1s (Δ)	angle
π_1	284.6 (0.0)	19.5 ± 18.1	400.4 (0.0)	4.8 ± 0.1
π_2	285.2 (0.6)	30.5 ± 4.9	402.7 (2.3)	23.8 ± 25.8
π_3	286.1 (1.5)	21.3 ± 7.5		
π_4	287.0 (2.4)	44.0 ± 7.7		
π_5	287.8 (3.2)	44.0 ± 7.7		

2.2 Multilayer

Comparing the individual monolayers with their thin multilayers, an additional π^* resonance at ~ 287.6 eV is observed at the C K-edge for all multilayers. This could be a transition quenched in the monolayer due to the adsorption on the surface. As already mentioned, additional calculations show an overlap of the molecular orbitals with orbitals from gold atoms at the substrate surface. Hence, the additional resonance in the multilayer can be assigned to the TATA molecules without these adsorbate-substrate interactions.

Also at the N K-edge the resonances at 402.0 eV and 402.1 eV appears to be much more pronounced in the FAzoTATA and the IAzoTATA multilayers (see Figure S11) compared to the respective monolayer (Figure S8). This indicates that this resonance is quenched by the interaction of the platform nitrogens with the gold substrate. At first sight surprisingly the CF₃AzoTATA does not show this effect, but the XPS intensity indicates that here only slightly more than a monolayer has been adsorbed and thus only a small fraction of the molecules appears to be decoupled from the gold substrate in this case. For a thicker multilayer also a pronounced resonance at ~ 402 eV would be expected.

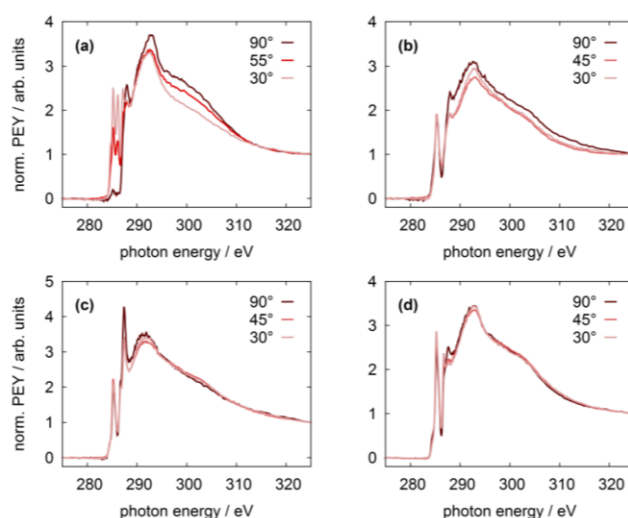


Figure S 17: NEXAFS spectra of C K-edge of (a) a TATA, (b) a CF₃Azo-TATA, (c) a FAzo-TATA, (d) a IAzo-TATA multilayer.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

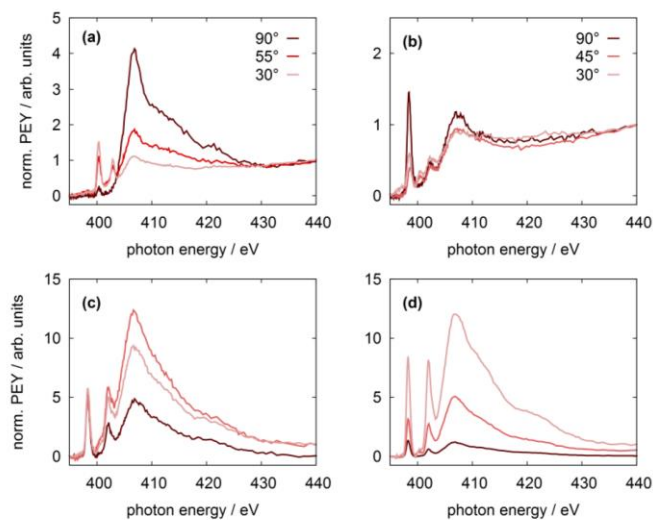


Figure S 18: NEXAFS spectra of N K-edge of (a) a TATA, (b) a CF₃Azo-TATA, (c) a FAzo-TATA, (d) a IAzo-TATA multilayer.

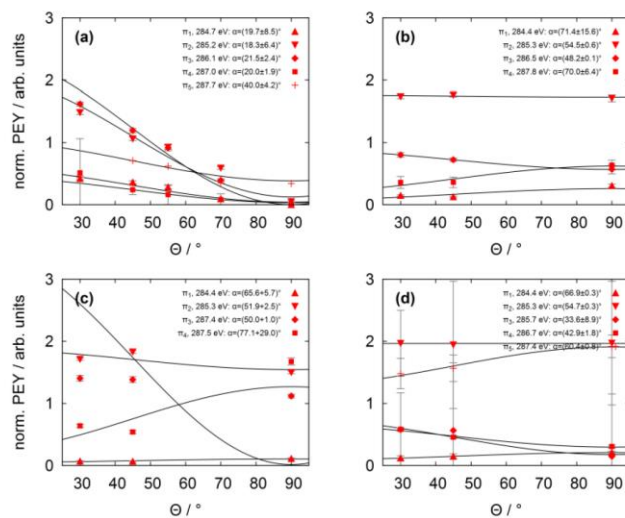


Figure S 19: Survey plots for determination of the angle dependency of the individual π^* resonances of (a) a TATA, (b) a CF₃Azo-TATA, (c) a FAzo-TATA, (d) a IAzo-TATA multilayer.

Table S 20: NEXAFS spectral analysis of the thin Multilayers on Au(111) single crystal. The angles are defined with respect to the surface.

Molecule	resonance (eV)	angle (°)
TATA	284.7	19.7 ± 8.5
	285.2	18.3 ± 6.4
	286.1	21.5 ± 2.4
	287.0	20.0 ± 1.9
	287.7	40.0 ± 4.2
CF ₃ azo-TATA	284.4	71.4 ± 15.6
	285.3	54.6 ± 0.6
	286.5	48.2 ± 0.1
	287.8	70.0 ± 6.4
Fazo-TATA	284.4	65.6 ± 5.7
	285.3	51.9 ± 2.5
	287.4	50.0 ± 1.0
	287.5	77.1 ± 29.0
Iazo-TATA	284.4	66.9 ± 0.3
	285.3	54.7 ± 0.3
	285.7	33.6 ± 8.9
	286.7	42.9 ± 1.8
	287.4	60.4 ± 0.8

3. DFT Calculations

For the bare cation and the Me-TATA platform a range is given for the theoretical adlayer thickness because the arrangement of the alkyl chains is not exactly known. Based on published results alkyl chains of neighbouring molecules should align parallel to each other and to the surface in a so-called zigzag pattern, where all carbon atoms are in anti-conformation. This orientation reduces sterical hindrances and maximizes van der Waals interactions between each other and the surface. But this arrangement of the alkyl chains is not possible for the octyl-TATA platform because of the sterical hindrances, described in previous publications.¹ In addition, the distance between two TATA molecules on the surface is not large enough for complete planar adsorption of the alkyl chains. Thus, the alkyl chains may only partly lie on the surface and can also be found between the molecules above the surface. We therefore considered two models for the calculation of the layer thickness. The so-called gauche conformation, which gives the smallest layer thickness, and a general anti conformation, in which the side chains are standing upright from the surface (illustrated in Figure 13).

1 a) N. Hauptmann, K. Scheil, T. G. Gopakumar, F. L. Otte, C. Schütt, R. Herges, R. Berndt, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **24**, 8814-8817, <http://dx.doi.org/10.1021/ja4036187>; b) S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges and O. M. Magnussen, *Surface Science*, 2015, **632**, 71-76, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602814002611>.

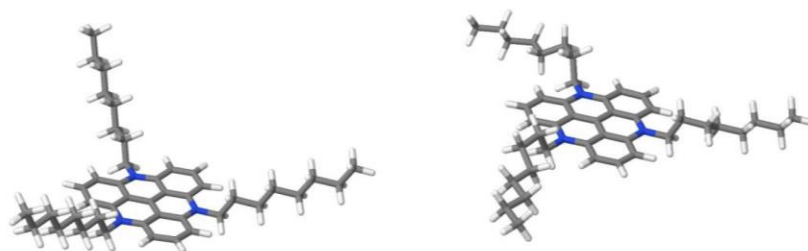


Figure S 21: Image of TATA cation (left: all anti and right in “gauche structure”).

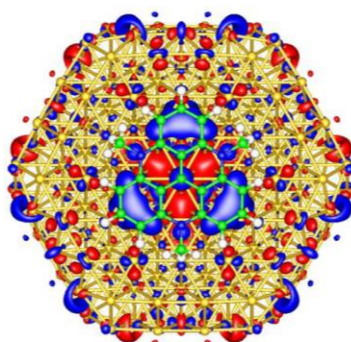


Figure S 22: Contour plot of HOMO-2 of the TATA cation on a gold cluster (PBE/SVP).

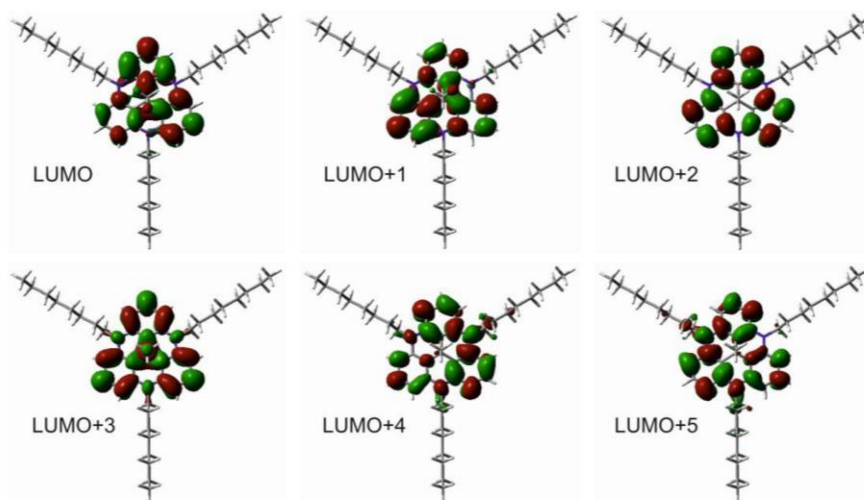


Figure S 23: Contour plots of LUMO to LUMO+5 of the free Me-TATA platform (B3LYP/6-31G*).

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

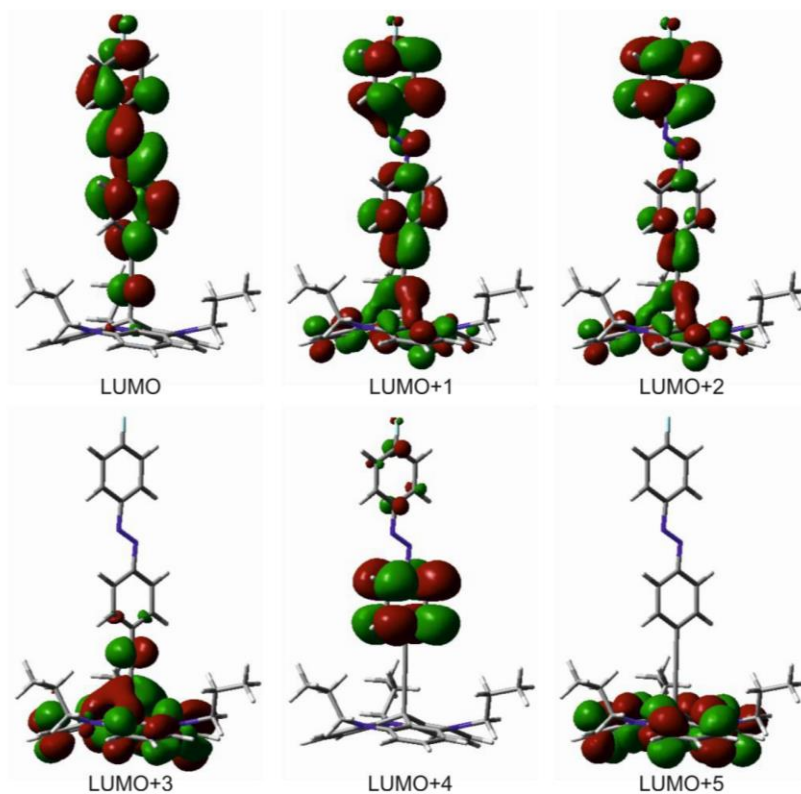


Figure S 24: Contour Plots of LUMO to LUMO+5 of the free Fazo-TATA platform.

Table S 25: Energy differences of the LUMO+x with respect to the LUMO of the individual platform molecules calculated at the B3LYP/6-31G* level of density functional theory.

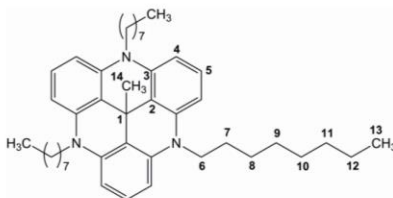
molecular orbital	ΔE to LUMO (eV) TATA	ΔE to LUMO (eV) Me-TATA	ΔE to LUMO (eV) CF₃azo-TATA	ΔE to LUMO (eV) Fazo-TATA
LUMO	0.0000	0.0000	0.0000	0.00000
LUMO+1	1.3421	0.0000	1.9331	1.82835
LUMO+2	1.3421	0.1347	2.1084	1.96767
LUMO+3	1.7094	0.5306	2.3037	2.11761
LUMO+4	2.9682	1.2640	2.3269	2.19217
LUMO+5	2.9682	1.2640	2.5386	2.41530
LUMO+6	3.6793	1.9029	2.6322	2.47626
LUMO+7	4.1968	2.1788	2.7794	2.56061
LUMO+8	4.6075	2.1788	3.1824	3.21559
LUMO+9	4.6075	2.4610	3.4333	3.21859
LUMO+10	4.9114	2.5108	3.4616	3.35492

4. Synthesis

NMR spectra were recorded using a Bruker DRX 500 [^1H NMR (500 MHz), ^{13}C NMR (125.8 MHz)]. Mass spectra were obtained on a MALDI-MS-TOF Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics. IR spectra were recorded with a Perkin-Elmer 1600 series FT-IR spectrometer, using a golden-gate diamond ATR unit A531-G. UV/Vis spectra were recorded with a Lambda 14 UV/Vis spectrometer, Fa. Perkin Elmer.

Synthesis of 12c-methyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulene

Under nitrogen atmosphere and ice cooling 200 mg (284 μmol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulonium tetrafluoroborate was dissolved in 300 mL tetrahydrofuran and 50 μL (331 μmol) *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine and 9.00 mL (14.4 mmol) Methyllithium (1.6 M in diethyl ether) were added. After stirring for three hours while it was warming up to room temperature, the mixture was poured into 150 mL ice water. The mixture was extracted with diethyl ether and the combined organic layers were dried with magnesium sulfate. After evaporating the solvents the residue was filtered through a short column of florisil with a mixed solvent (diethyl ether / dichloromethane 10:1). The solvents were evaporated, yielding a colorless viscous oil (148 mg, 233 μmol , 82 %).



δ_{H} (500 MHz; CDCl_3) 7.17 (3 H, t, $J = 8.2$ Hz, 5-H), 6.53 (6 H, d, $J = 8.2$ Hz, 4-H), 3.88 (6 H, t, $J = 8.1$ Hz, 6-H), 1.85 (6 H, m, 7-H), 1.45 (12 H, m, 8-, 9-H), 1.34 (18 H, m, 10-, 11-, 12-H), 1.16 (3 H, s, 14-H), 0.93 (9 H, t, $J = 6.9$ Hz, 13-H) ppm.

δ_{C} (125.8 MHz; CDCl_3) 140.03 (3-C), 127.33 (5-C), 113.39 (2-C), 104.25 (4-C), 46.38 (6-C), 31.82 (8-C), 29.69 (1-C), 29.34 (9-C), 28.89 (10-C), 27.41 (14-C), 27.11 (11-C), 25.63 (7-C), 22.64 (12-C), 14.09 (13-C) ppm.

m/z (MALDI-TOF) 634 (M^+), 618 ($\text{M} - \text{CH}_3$).

$\tilde{\nu}$ (ATR) 3097w, 3025w, 2953m, 2921s, 2851m, 1615s, 1580s, 1484s, 1457s, 1391s, 1240m, 1168s, 776m, 722s cm^{-1} .

λ_{max} (Dichloromethane) 330, 295, 271 nm.

9.2 Rumpfelektronen-Spektroskopie an Si(100)-Oberflächen

Wie in Kapitel 6.2 beschrieben, adsorbieren TATA-Derivate auf Quarz. Aufgrund der isolierenden Eigenschaften von Quarz können auf dieser Oberfläche jedoch keine XPS- und NEXAFS-Messungen durchgeführt werden. Silizium als Halbleiter mit einer dünnen Oxidschicht hingegen kann für diese Methoden verwendet werden. Bei beiden Materialien handelt es sich um Siliziumdioxidoberflächen, wobei Quarz eine kristalline Struktur aufweist und das Oxid auf Silizium amorph ist. Das Adsorptionsverhalten der Moleküle lässt sich zumindest teilweise von Quarz auf Silizium übertragen, auch hier findet eine Adsorption der Moleküle statt. Erste XPS-Messungen der verschiedenen TATA-Derivate auf Si(100) wurden an einer Al K α Röntgenquelle an der Technischen Fakultät Kiel durchgeführt. Das Signal-Rausch-Verhältnis und die Auflösung der Anlage ließen jedoch keine detaillierte Auswertung zu. Diese Messungen dienten ausschließlich als Vorversuche zur Adsorptionskontrolle der Moleküle. Es wurden verschiedene Silizium-Substrate mit unterschiedlichen Oxidschichten und Dotierungen getestet. Es stellte sich heraus, dass die Moleküle bereits auf nativem Silizium adsorbieren, welches je nach Umgebungsatmosphäre, Alter und Präparationsbedingungen verschieden dicke Oxidschichten aufweist. Alle weiteren XPS- und NEXAFS-Messungen wurden an nativem Silizium unter Synchrotronbestrahlung (BESSY II Berlin; HE-SGM) durchgeführt.

Die Präparation der Silizium-Wafer erfolgte anders als bei den Goldoberflächen ohne intensive Reinigung der Substrate. Versuche, die Silizium-Wafer zu tempern oder mit Caro'scher Säure zu reinigen, würden zu einer massiven Erweiterung der Oxidschicht führen, was die Proben für XPS- und NEXAFS-Messungen unbrauchbar macht. Andere Reinigungsprozeduren würden die benötigte dünne Oxidschicht eliminieren, die nach einiger Zeit unter atmosphärischen Bedingungen entsteht. Somit wurden die Substrate zur Reinigung in dem für die Präparation benötigten reinen Lösungsmittel teilweise unter Ultraschall gespült und danach in die Präparationslösung gelegt. Experimente zu den Präparationsbedingungen haben gezeigt, dass für die verschiedenen OctylTATA-Derivate ein Einlegen für 12 h bei Raumtemperatur mit anschließendem Spülen mit reinem Lösungsmittel optimale Ergebnisse für die Präparation liefert. Das OctylTATA-Kation wurde aus Ethanol und die 12c-funktionalisierten Plattformen aus Toluol präpariert. Für die

PropanolTATA-Plattform wurde eine Einlegedauer von einer Woche bei Raumtemperatur und zusätzlich 7 h bei 70 °C in Ethanol mit anschließendem Spülen mit reinem Ethanol als erfolgreichste Präparationsbedingung bestimmt.

XPS Auswertung

Die XPS-Daten wurden zunächst anhand des Si 2p_{3/2} Signals bei 99.42 eV energiekorrigiert. Anschließend wurde ein linearer Untergrund abgezogen und das Signal mithilfe von Voigt-Funktionen gefittet. Die Peakflächen wurden durch die Anzahl der Scans geteilt und die Photoionisationsquerschnitte der einzelnen Elemente nach der Tabelle von Yeh und Lindau^[165] berücksichtigt. Anders als bei den Messungen auf Au(111) konnte die Intensität nicht anhand der entsprechenden Messungen an Au(111) normiert werden, da die Referenzmessungen an Si(100) Verunreinigungen aufwiesen. Somit mussten Korrekturfaktoren zum Ausgleich der bei verschiedenen Passenergien gemessenen Intensitäten sowie eine gerätebezogene Flusskorrektur der verschiedenen Anregungsenergien ebenfalls angewendet werden. Die beiden Korrekturfaktoren mussten aus entsprechenden Messungen ermittelt werden und insbesondere der Korrekturfaktor für die verschiedenen Passenergien ist fehlerbehaftet. Dieser geht ausschließlich in der quantitativen Auswertung zum Vergleich der verschiedenen Elemente untereinander ein und könnte für die abweichenden Werte verantwortlich sein.

XPS Ergebnisse

In Abbildung 76 sind die XP-Spektren einer TATA-Kation-Monolage dargestellt. Die wesentlichen Linien im Übersichts-Spektrum in Abbildung 76(a) sind die des Substrats bei 533 eV (O 1s), bei 155 eV und 148 eV (Si 2s) und bei 103 eV und 100 eV (Si 2p). Die Silizium-Linien können jeweils zweimal beobachtet werden, da sich die Siliziumatome im Substrat unterscheiden. Die Signale bei höheren Bindungsenergien entsprechen den Siliziumatomen, die auch an Sauerstoff gebunden sind, und die Signale bei niedrigeren Bindungsenergien sind der Siliziumspezies zuzuordnen, welche ausschließlich an weitere Siliziumatome gebunden sind. Zusätzlich zu den Linien des Substrats sind die C 1s (286 eV) und N 1s (401 eV) Linien der Monolage zu erkennen. Die Intensität der N 1s Linie im Übersichts-Spektrum ist nur sehr gering, die F 1s Linie ist gar nicht zu beobachten.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Für eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Linien wurden hochaufgelöste Spektren der verschiedenen Regionen mit Messzeiten bis zu einer Stunde aufgenommen.

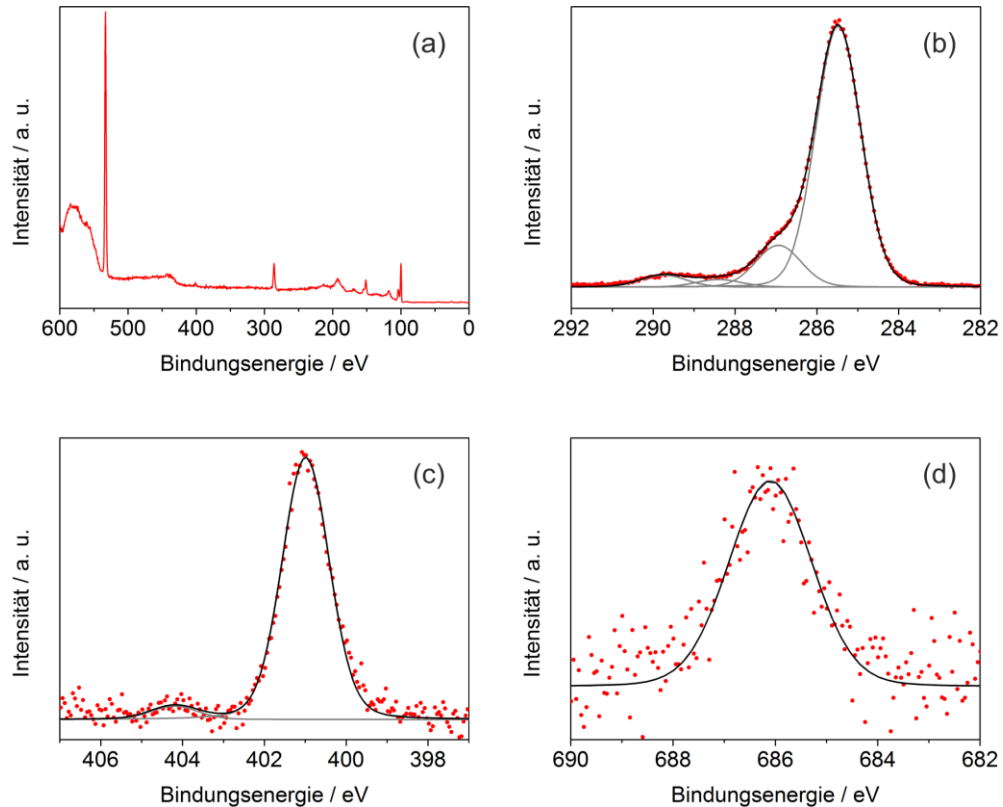


Abbildung 76: XP-Spektren einer TATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s und (d) F 1s Region.

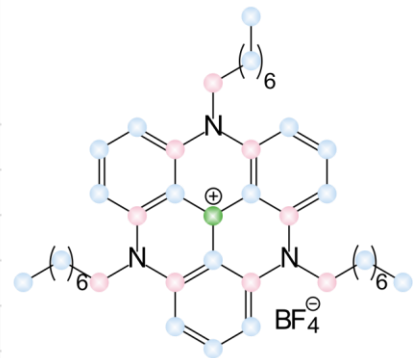
Abbildung 76(b) zeigt das C 1s Signal, welches mit vier Peaks angepasst werden kann. Die Stöchiometrie und die Zuordnung der einzelnen Kohlenstoff-Spezies ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Hauptlinie bei 285.5 eV mit einem *shake up* bei 288.4 eV kann allen ungeladenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, die an weitere Kohlenstoffatome gebunden sind. Die Linie bei 286.9 eV wird allen Kohlenstoffatomen zugeordnet, welche an Stickstoffatome gebunden sind. Das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms, welches eine positive Ladung aufweist, ist bei 289.8 eV lokalisiert. Das N 1s Spektrum, in Abbildung 76(c) dargestellt, weist eine Hauptlinie bei 401.0 eV mit einem *shake up* bei 404.2 eV auf, welche den drei äquivalenten Stickstoffatomen zugeordnet werden können. Im C 1s und im N 1s Spektrum sind *shake ups* vorhanden, die eine Energiedifferenz von 2.9 eV (C 1s) und 3.2 eV (N 1s) zum eigentlichen Signal aufweisen. Der errechnete HOMO-

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

LUMO-Abstand des freien Moleküls liegt bei 3.2 eV^[127] (B3LYP/6-31G*) und stimmt somit mit den experimentell bestimmten Werten überein. In Abbildung 76(d) ist das hochauflösende F 1s Spektrum mit einem deutlichen Signal bei 685.6 eV gezeigt. Die Lage der Linie ist im Gegensatz zu elementarem Fluor wesentlich niedriger, stimmt aber mit in der Literatur genannten Werten für vergleichbaren Umgebungen des Fluoratoms überein.^[166–168]

Tabelle 3: XPS-Auswertung einer TATA-Monolage auf Si(100) mit Zuordnung der verschiedenen Kohlenstoff-Spezies.

Element	Bindungsenergie / eV	Stöchiometrie exp.	Stöchiometrie calc.	Zuordnung
C	285.48	0.81	0.77	C - C
	286.94	0.13	0.21	C - N
	288.40	0.02	-	shake up
	289.75	0.04	0.02	C+
N	400.99	0.13	0.07	alle N
	404.20			shake up
F	685.60	0.11	0.09	F aus BF ₄ ⁻



Betrachtet man die Stöchiometrie der einzelnen Kohlenstoff-Spezies untereinander und vergleicht diese mit den erwarteten Werten (Tabelle 3), so fällt auf, dass der Anteil an C-C-gebundenen Kohlenstoffen im Experiment größer und der Anteil an C-N-gebundenem Kohlenstoff geringer ist als erwartet. Es handelt sich dabei um aliphatische Verunreinigungen auf der Oberfläche, die auch auf dem blanken Substrat beobachtet werden können. Wie bereits beschrieben, konnte diese Verunreinigung auch durch Variation der Reinigungs- und Präparationsbedingungen nicht beseitigt werden. Auch der Anteil der kationischen Kohlenstoff-Spezies ist größer als erwartet, allerdings handelt es sich hier um ein einziges Kohlenstoffatom und somit um ein sehr geringes Signal mit entsprechend größerem Fehler. Vergleicht man das Verhältnis des Stickstoff- und des Kohlenstoffanteils aus Theorie und Praxis miteinander, so ist der Stickstoffanteil der Monolage wesentlich zu hoch, das Fluor- zu Kohlenstoffverhältnis hingegen stimmt nahezu überein. Der Vergleich der Stöchiometrien der verschiedenen Elemente untereinander ist schwierig, da hier wie bereits beschrieben mehrere Korrekturfaktoren bestimmt und angewendet werden müssen. Vor allem die

Passenergiekorrektur ist fehlerbehaftet und der Vergleich der verschiedenen Elemente somit problematisch.

Dennoch lässt sich aus den XPS-Daten der TATA-Monolage deutlich erkennen, dass es sich um intakte TATA-Moleküle handelt, die mit kationischem Charakter auf der Oberfläche vorliegen. Das wird zum einen durch die Lage, Aufspaltung und Stöchiometrie des C 1s Signals, aber auch durch das Vorhandensein des Tetrafluorborat-Gegenions deutlich.

Vergleicht man die XP-Spektren der TATA-Monolage auf Si(100) mit denen auf Au(111), so lassen sich signifikante Unterschiede feststellen. Auf Au(111) konnte in den Monolagen kein Fluor und somit kein Gegenion nachgewiesen werden. Auf Si(100) konnte Fluor bei einer für Tetrafluorborat entsprechenden Bindungsenergie detektiert werden. Die Bindungsenergien der einzelnen N 1s Linien sind auf Si(100) zu höheren Bindungsenergien verschoben als auf Au(111), was durch die positive Ladung des Moleküls auf Si(100) bzw. durch den fehlenden Einfluss der Oberfläche erklärt werden kann. Außerdem unterscheiden sich die Aufspaltungen der C 1s Signale erheblich.

Auch auf Si(100) wurde eine Methyl-TATA-Monolage als kleinste, funktionalisierte Plattform zum Vergleich mit der kationischen TATA-Monolage präpariert und analysiert (Abbildung 77, Tabelle 4).

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

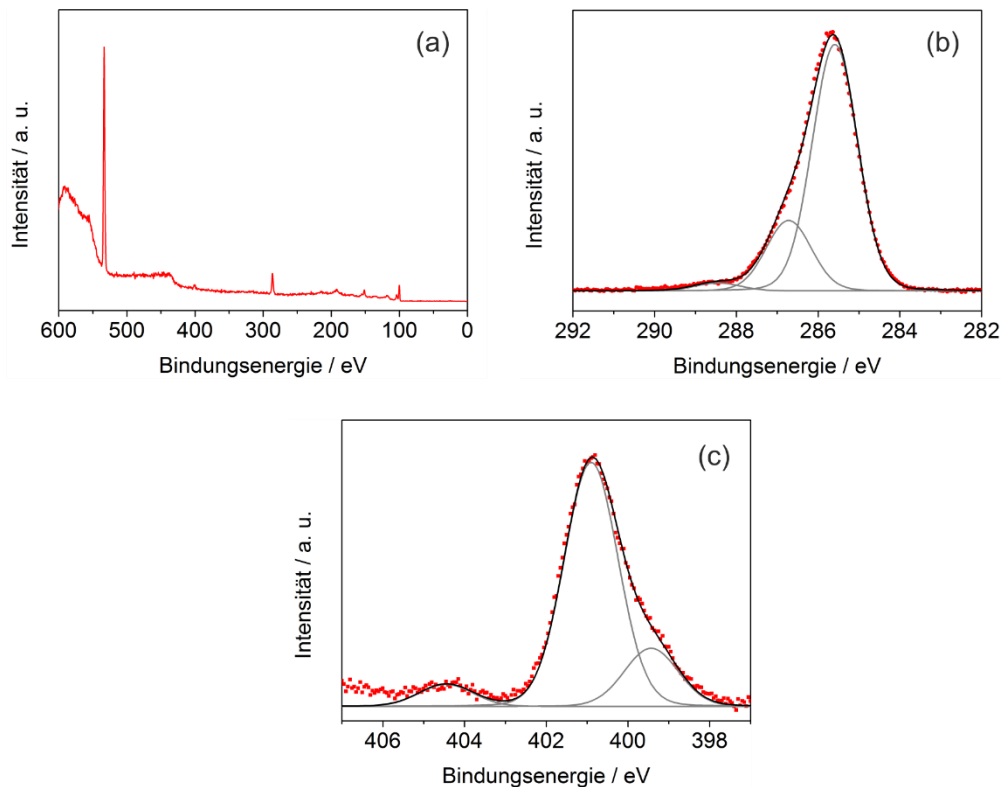


Abbildung 77: XP-Spektren einer Methyl-TATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s Region.

Die Aufspaltung des C 1s Signals in Abbildung 77(b) zeigt drei Linien, wobei die Hauptlinie bei 285.6 eV mit einem *shake up* bei 288.5 eV allen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden kann, die an andere Kohlenstoff- und/oder Wasserstoffatome gebunden sind. Die Kohlenstoffatome mit Stickstoffatomen als Bindungspartner werden dem Signal bei 286.7 eV zugeordnet. Eine weitere Linie bei ungefähr 289 eV kann hier nicht beobachtet werden und somit scheint es sich um eine intakte, funktionalisierte Plattform zu handeln. Das N 1s Signal weist außer der Hauptlinie mit *shake up* ein weiteres Signal bei geringeren Bindungsenergien auf. Dieses Phänomen konnte unterschiedlich ausgeprägt auch bei einigen TATA-Monolagen und anderen Plattformmolekülen beobachtet werden. Es konnten keine Regelmäßigkeiten festgestellt werden, wann bzw. wodurch es zu diesem zusätzlichen Signal kommt.

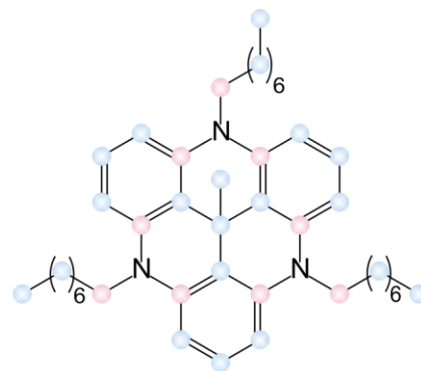
Strahlenschäden sind denkbar, aber unwahrscheinlich, da keine Abhängigkeit zur Bestrahlungsdauer besteht und andere Spektren wie das C 1s oder NEXAFS hierfür keine Anzeichen liefern. Verunreinigungen wären möglich, allerdings dürften diese keine C-N-Bindung aufweisen, sonst wäre dieser Wert im C 1s Spektrum ebenfalls erhöht. Möglicherweise wird durch Adsorption mit

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

kovalentem Charakter zwischen Siliziumoberfläche und einem der Stickstoffatome der Plattform mit verbundenem Kettenverlust eine Asymmetrie in der Plattform hervorgerufen, wodurch die Stickstoffatome keine Äquivalenz aufweisen und weitere Signale erzeugt werden. Ein kovalent an Silizium anstatt Kohlenstoff gebundenes Stickstoffatom ist zu geringeren Bindungsenergien verschoben und könnte einer Linie bei 399.4 eV zugeordnet werden.^[169–171] Voraussetzung dafür, kovalente Bindungen zwischen Silizium und Stickstoff ausbilden zu können, ist jedoch, dass die native Oxidschicht bei der Präparation teilweise eliminiert wurde. Eine weitere Möglichkeit für eine Asymmetrie im Molekül und damit verbundener Aufspaltung des N 1s Signals wäre eine partielle Hydrierung eines Stickstoffatoms bedingt durch die Oberfläche und die Bedingungen während der Messungen. Um dieses Phänomen eindeutig klären zu können, müssten weitere XPS-Messungen durchgeführt werden, bei denen die verschiedenen Hypothesen durch unterschiedliche Präparation getestet werden könnten.

Tabelle 4: XPS-Auswertung einer Methyl-TATA-Monolage auf Si(100) mit Zuordnung der verschiedenen Kohlenstoff-Spezies.

Element	Bindungsenergie / eV	Stöchiometrie exp.	Stöchiometrie calc.	Zuordnung
C	285.59	0.76	0.78	C - C
	286.72	0.22	0.22	C - N
	288.45	0.02	-	shake up
N	399.43	0.05	0.07	?
	400.90	0.20		alle N
	404.45	0.02		shake up



Die Stöchiometrie der einzelnen Kohlenstoff-Spezies zueinander entspricht exakt den erwarteten Werten. Die verschiedenen N 1s Signale zeigen einen deutlich höheren Anteil an erwarteter Methyl-TATA-Spezies als an bisher nicht zugeordneter Spezies. Das Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis weist wie auch in der TATA-Monolage einen zu hohen Wert für Stickstoff auf.

Bei einem Vergleich des Moleküls auf den Oberflächen Au(111) und Si(100) fällt in erster Linie erneut die unterschiedliche Lage der einzelnen Signale auf. Auch bei Methyl-TATA-Monolagen sind die XPS-Linien zu höheren Bindungsenergien verschoben. Hier gibt es keinen Hinweis auf eine Ladung im Molekül und somit

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

scheint der fehlende Einfluss der Siliziumoberfläche im Vergleich zum Gold auf die Verschiebung zurückzuführen zu sein. Weiterhin waren bei Methyl-TATA-Monolagen auf Au(111) weder im C 1s noch im N 1s *shake ups* zu beobachten. Auf Si(100) werden in beiden Spektren *shake ups* beobachtet. Möglicherweise werden diese bei den Monolagen auf Au(111) von der Oberfläche gequenchet.

Im Folgenden wird Azobiphenyl-TATA als Beispiel für alle vermessenen azobenzol-funktionalisierten TATA-Derivate diskutiert. Zusätzlich wurden CF₃Azo-TATA, FAzo-TATA und *t*BuAzo-TATA vermessen und lieferten mit Azobiphenyl-TATA übereinstimmende Ergebnisse. In Abbildung 78 sind die XP-Spektren einer Azobiphenyl-TATA-Monolage dargestellt und die Ergebnisse der Auswertung in Tabelle 5 zusammengefasst.

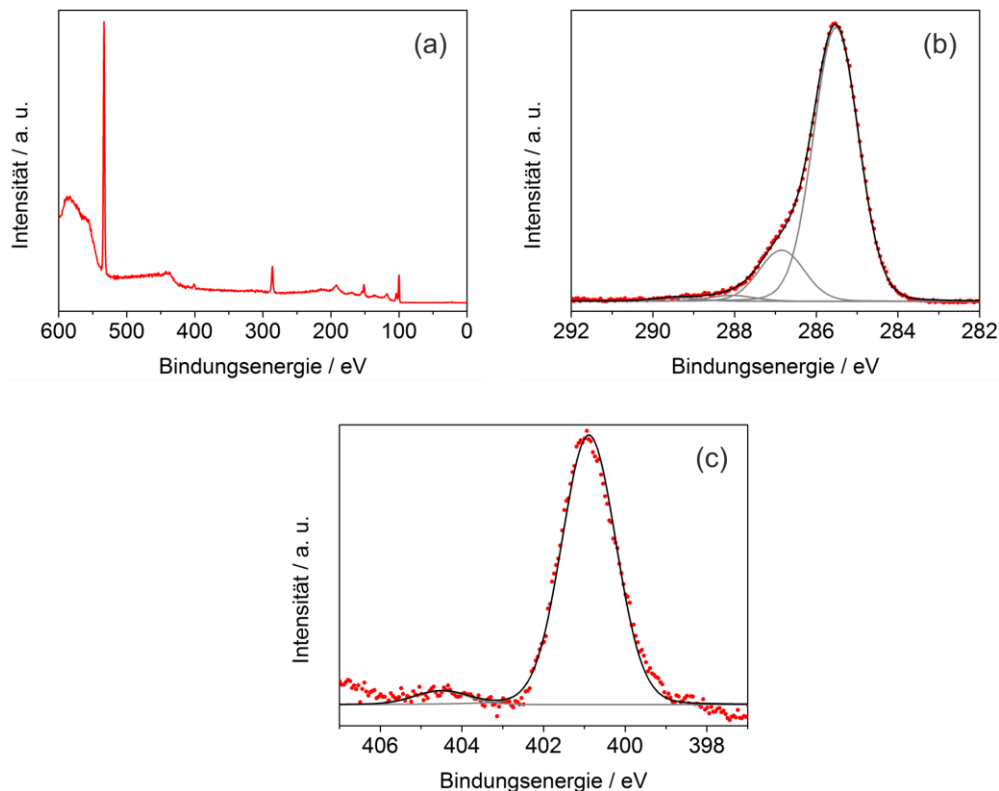


Abbildung 78: XP-Spektren einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s Region.

Für das C 1s Spektrum würde man zwei bzw. drei Linien erwarten. Zum einen die Hauptlinie bestehend aus allen an Kohlenstoff und Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffatome und diejenigen, die an Stickstoffatome gebunden sind. Und möglicherweise ein *shake up* der Hauptlinie, so wie er auch bei den vorherigen

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Monolagen detektiert werden konnte. Das C 1s Spektrum lässt erkennen, dass es sich nicht um reine Azobiphenyl-TATA handeln kann, da das Signal nicht ohne vierten Peak bei ungefähr 289.4 eV gefittet werden kann. Dieser Peak ist charakteristisch für die kationische Plattform. Bei Analyse der N 1s Linie ist der kumulative Fit aus den einzelnen Fits mit üblichen Parametern nicht vollständig deckungsgleich mit dem experimentell bestimmten. Kationische TATA-Monolage und funktionalisierte TATA-Monolage unterscheiden sich von der Lage der Stickstofflinien kaum, allerdings kann ein Gemisch beider Plattformen zu einer Verzerrung des Signals führen. Eine weitere Ursache ist die Untergrundkorrektur, die bei den N 1s Linien teilweise schwierig war.

Tabelle 5: XPS-Auswertung einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100).

Element	Bindungsenergie / eV	Stöchiometrie exp.	Stöchiometrie calc.	Stöchiometrie calc. (TATA+)	Zuordnung
C	285.48	0.80	0.80	0.77	C - C
	286.75	0.16	0.20	0.21	C - N
	288.45	0.03	-	-	shake up
	289.90	0.01	-	0.02	C+
N	399.36	0.05	0.07	0.07	?
	400.86	0.18			alle N
	404.55	0.01			shake up

Betrachtet man die Stöchiometrie der einzelnen Kohlenstoff-Spezies zueinander und vergleicht diese mit den Ergebnissen der kationischen TATA-Plattform, so sind die Werte nahezu identisch. Es handelt sich somit nicht um die funktionalisierte Azobiphenyl-TATA, sondern vielmehr um ein Gemisch oder ausschließlich um die reine TATA-Plattform. Die C-C-Bindung zwischen Plattform und Dreifachbindung ist die labilste Stelle im Molekül und scheint den Messbedingungen nicht standzuhalten. Die Messungen wurden an mehreren Probenstellen nach verschieden langer Strahlenbelastung durchgeführt und bereits die erste Messung an einer neuen Probenstelle führte zu diesem Ergebnis. Hierbei handelt es sich um einen erheblichen Strahlenschaden, der auch bei allen anderen azobenzol-funktionalisierten TATA-Plattformen zu beobachten ist. Azo-TATA-Monolagen auf Au(111) hingegen sind stabil und können einer Strahlenbelastung über Stunden hinweg standhalten. Somit stabilisiert die Goldoberfläche über die gemeinsamen Molekülorbitale^[127] die Moleküle gegenüber der Synchrotronstrahlung.

Ethynyl-TATA sollte als weiteres Molekül auf Si(100) untersucht werden, um die Labilität der Moleküle gegenüber Bestrahlung genauer zu verstehen. Die XP-Spektren der Ethynyl-TATA-Monolage (Abbildung 79) sowie die Auswertung (Tabelle 6) haben allerdings ergeben, dass auch dieses Molekül einen Strahlenschaden erleidet. Dies äußert sich ebenfalls in der Aufspaltung des C 1s Signals mit einer Linie bei einer Bindungsenergie von etwa 289.9 eV.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

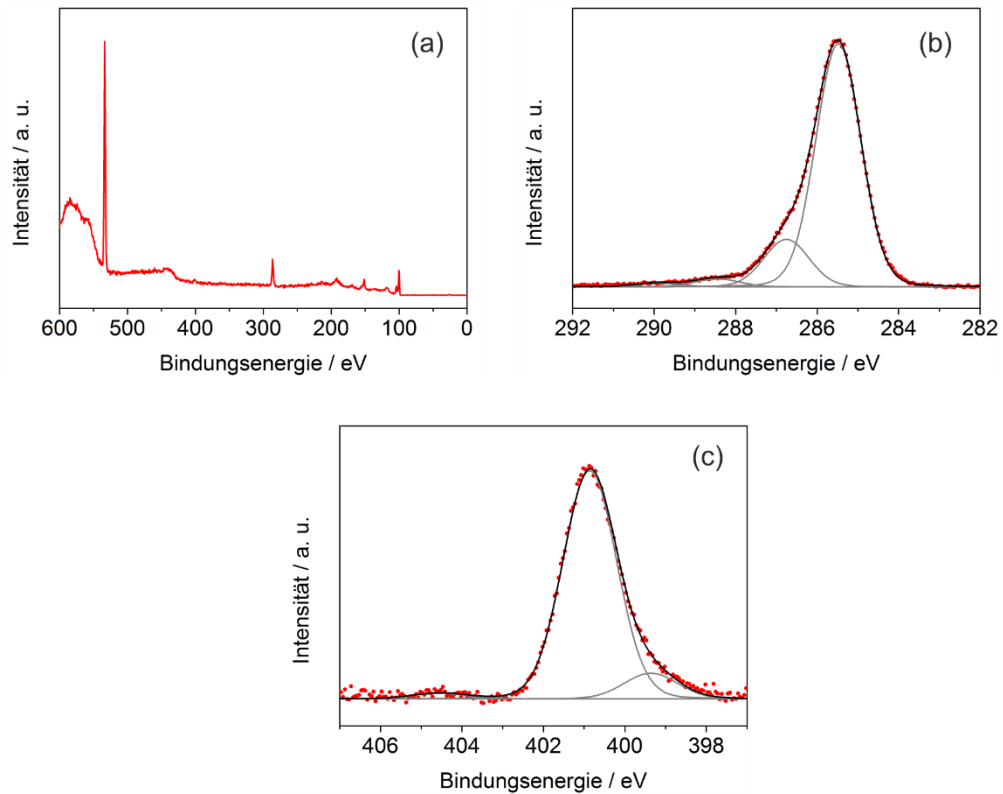


Abbildung 79: XP-Spektren einer Ethinyl-TATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s Region.

Das N 1s Spektrum der Ethinyl-TATA-Monolage zeigt, wie bereits bei der Methyl-TATA-Monolage diskutiert, einen zusätzlichen Peak bei niedrigeren Bindungsenergien. Die Stöchiometrien der einzelnen Kohlenstoffsignale zueinander sowie das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff ähneln stark denen der TATA-Monolage. Somit deutet die Auswertung auf einen Zerfall durch Röntgenstrahlen hin.

Tabelle 6: XPS-Auswertung einer Ethinyl-TATA-Monolage auf Si(100).

Element	Bindungsenergie / eV	Stöchiometrie exp.	Stöchiometrie calc.	Stöchiometrie calc. (TATA+)	Zuordnung
C	285.48	0.80	0.80	0.77	C - C
	286.75	0.16	0.20	0.21	C - N
	288.45	0.03	-	-	shake up
	289.90	0.01	-	0.02	C+
N	399.36	0.05			?
	400.86	0.18	0.07	0.07	alle N
	404.55	0.01			shake up

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Ein weiteres Molekül, PropanolTATA, dessen Anwendung in Kapitel 10.2 beschrieben wird, wurde ebenfalls per XPS vermessen (Abbildung 80, Tabelle 7).

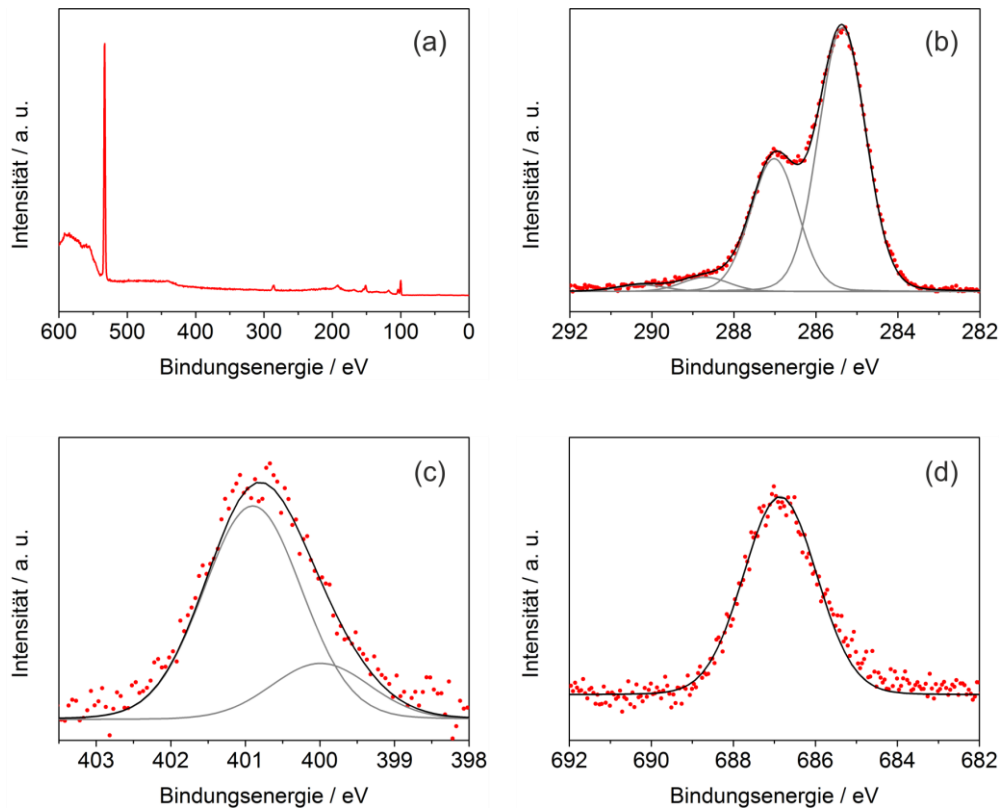


Abbildung 80: XPS-Spektren einer PropanolTATA-Monolage auf Si(100), (a) Übersichts-Spektrum, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) F 1s Region.

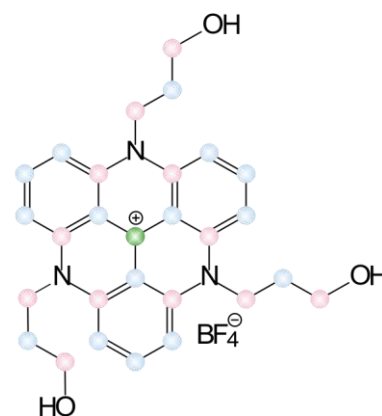
Betrachtet man das Verhältnis von Kohlenstoff zu Silizium im Übersichts-Spektrum in Abbildung 80(a), fällt auf, dass es sich um keine Monolage des Moleküls handelt, sondern um eine Besetzung deutlich geringer als eine Monolage. Es wurden zwei Proben dieser Substanz vermessen und beide wiesen diese geringe Belegungsdichte auf. Zu dem Zeitpunkt der Messungen waren die Präparationsbedingungen noch nicht derart optimiert, wie es zu einem späteren Zeitpunkt der Fall war. Abbildung 80(b) zeigt das C 1s Spektrum einer PropanolTATA-Monolage auf Si(100). Wie zuvor bei einer TATA-Monolage beobachtet, besteht der Peak aus vier einzelnen Linien. Die Aufspaltung und Stöchiometrie der einzelnen Kohlenstoff-Spezies zueinander ähneln denen der TATA-Monolage mit dem Unterschied, dass die Linie bei 287.0 eV stärker ausgeprägt ist. Bei dieser Bindungsenergie liegen nicht nur die Kohlenstoffatome, die an Stickstoffatome gebunden sind, sondern auch diejenigen, die an

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Sauerstoffatome gebunden sind. Die charakteristische Linie des kationischen Kohlenstoffatoms bei einer Bindungsenergie von 291.3 eV ist hier ebenfalls vorhanden. Der berechnete HOMO-LUMO-Abstand von 3.2 eV ist in guter Übereinstimmung mit der Energiedifferenz zwischen Hauptsignal und *shake up* im C 1s. Weitere Übereinstimmungen mit der TATA-Monolage zeigen sich im F 1s und N 1s Signal. Die O 1s Linie kann für eine Auswertung nicht herangezogen werden, da die Bindungsenergie der Sauerstoffatome aus der Plattform mit denen des Substrats identisch sind.

Tabelle 7: XPS-Auswertung einer PropanolTATA-Monolage auf Si(100) mit Zuordnung der verschiedenen Kohlenstoff-Spezies.

Element	Bindungsenergie / eV	Stöchiometrie exp.	Stöchiometrie calc.	Zuordnung
C	285.36	0.63	0.54	C - C
	287.02	0.32	0.43	C - N / C - O
	288.70	0.03	-	shake up
	290.25	0.02	0.04	C+
N	399.99	0.02	0.11	?
	400.90	0.08		alle N
F	686.86	0.19	0.14	F aus BF_4^-



Die Stöchiometrie der verschiedenen Elemente zueinander stimmt mit der Theorie nahezu überein. Anders als bei den TATA-Monolagen weist auch das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff einen adäquaten Wert auf. Aus den XPS-Ergebnissen der PropanolTATA-Monolage konnte somit die Intaktheit des Moleküls auf der Oberfläche bestätigt werden. Auch hier ist der kationische Charakter des Moleküls anhand der C 1s Aufspaltung und des Vorhandenseins des Gegenions nachgewiesen.

NEXAFS Auswertung

Die NEXAFS-Daten wurden zunächst energiekorrigiert. Im Falle der C 1s Kante wurde diese Korrektur anhand eines Referenzspektrums der Kohlenstoffverunreinigung des Goldgitters innerhalb des Versuchsaufbaus (kalibriert gegen HOPG bei 284.9 eV) vorgenommen. Die Energiekorrektur der N 1s Kante erfolgte über die literaturbekannten Werte der TATA-Plattform. Anschließend wurde der Untergrund des experimentellen Aufbaus abgezogen und auf den jeweiligen Mittelwert der Bereiche 276.0 ± 6 eV (C 1s) und 388.5 ± 5 eV (N 1s) für den Vorkantenbereich und 320.0 ± 10 eV (C 1s) und 438.0 ± 8 eV (N 1s) für den Nachkantenbereich normiert. Die Signale wurden mithilfe von Gauß-Funktionen gefittet, deren Intensitätsmaxima für die verschiedenen Winkel zur Bestimmung der Orientierung des Moleküls zur Oberfläche in folgende Gleichung eingesetzt wurden:

$$I = A \left[P \cos^2 \theta \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha \right) + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right] \quad (4)$$

Hierbei gehen Intensität (I) und Amplitude (A) der einzelnen π^* -Resonanzen, der Polarisationsgrad ($P = 0.91$), der Einfallswinkel (θ) und der Verkippungswinkel des Übergangsdipolmomentes des Moleküls in Bezug auf die Oberflächennormale (α) in die Gleichung ein. Die angegebenen Orientierungen für die einzelnen π^* -Resonanzen wurden jeweils aus den Intensitäten von fünf verschiedenen Einfallswinkeln ermittelt (30° , 45° , 55° , 70° und 90°). Für die Zuordnung der einzelnen Resonanzen wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G*) der freien Moleküle durchgeführt. Diese Rechnungen vernachlässigen allerdings den Einfluss der Oberfläche sowie die messbedingten Veränderungen der angeregten Zustände der Moleküle und dienen daher nur als grobe Abschätzungen für die Molekülorbitale der angeregten Zustände und deren Energiedifferenzen.

NEXAFS Ergebnisse

Es wurden bei allen Proben Kohlenstoff- und Stickstoff-NEXAFS-Spektren von fünf verschiedenen Winkeln gemessen. In den Abbildungen sind für die bessere Übersichtlichkeit nur drei Winkel gezeigt. In Abbildung 81 sind die NEXAFS-

Spektren einer TATA-Monolage auf Si(100) dargestellt. Die C K-Kante in Abbildung 81(a) besteht aus vier π^* -Resonanzen, die sich vor der Kante befinden und einigen breiteren σ^* -Resonanzen nach dem Kantensprung. In Tabelle 8 ist die Auswertung der NEXAFS-Spektren der TATA-Monolage zusammengefasst.

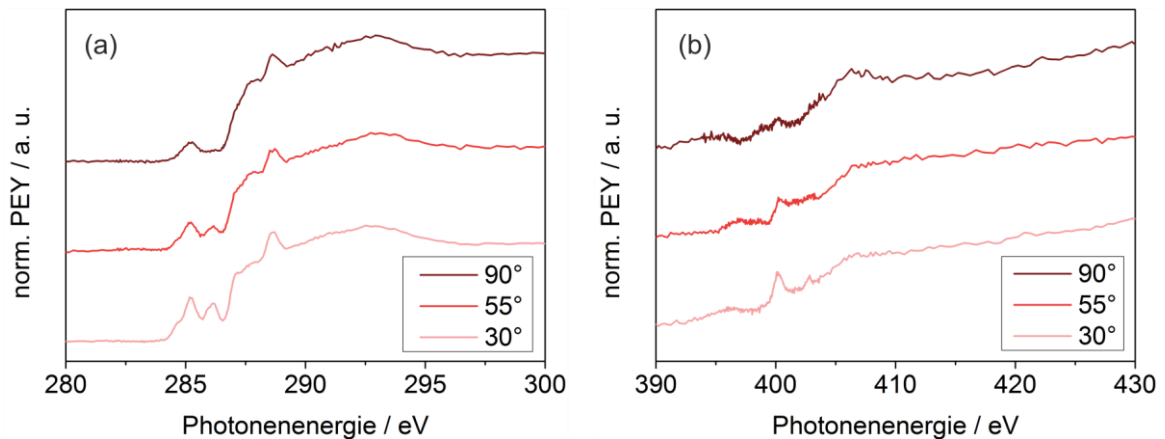


Abbildung 81: NEXAFS-Spektren einer TATA-Monolage auf Si(100) bei verschiedenen Einfallswinkeln, (a) C 1s, (b) N 1s.

Die π^* -Resonanz bei einer Photonenenergie von 284.7 eV ist die kleinste der sichtbaren Resonanzen und lässt sich bei kleinen Winkeln als Schulter im NEXAFS-Spektrum erkennen. Diese Resonanz kann dem Übergang in das tiefste unbesetzte Molekülorbital, dem LUMO, zugeordnet werden. Die DFT-Rechnungen des freien Moleküls zeigen eine Entartung des LUMO+1 und LUMO+2, welche der Resonanz bei 285.2 eV zugewiesen werden können. Eine weitere π^* -Resonanz bei 286.2 eV entspricht dem Übergang in das LUMO+3 und die entarteten LUMO+4 und LUMO+5 bilden die Resonanz bei 287.1 eV. Alle π^* -Resonanzen zeigen eine leichte Winkelabhängigkeit mit einer deutlichen Restintensität bei einem Einfallswinkel von 90°. Folglich lässt sich aus der C K-Kante keine Vorzugsorientierung ablesen. Die NEXAFS-Spektren der N K-Kante zeigen die für TATA-Moleküle charakteristischen π^* -Resonanzen bei 400.3 und 402.8 eV. Die erste Resonanz kann dem LUMO und die zweite Resonanz den entarteten LUMO+4 und LUMO+5 zugeordnet werden. DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass nur diese Orbitale eine Stickstoffbeteiligung aufweisen. Außerdem stimmen die Energiedifferenzen der Molekülorbitale aus dem Experiment mit denen der Rechnung überein.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Tabelle 8: NEXAFS-Auswertung einer TATA-Monolage auf Si(100).

Resonanz	C 1s (Δ)	Winkel	N 1s (Δ)	Winkel	$\Delta_{\text{calc.}}$
LUMO	284.70 (0.0)	39°	400.25 (0.0)	28°	0.0
LUMO+1/+2	285.23 (0.5)	41°			1.3
LUMO+3	286.16 (1.5)	38°			1.7
LUMO+4/+5	287.13 (2.4)	-	402.81 (2.6)	-	3.0

Die Orientierung der beiden Stickstoff-Resonanzen ist deutlich winkelabhängig mit nur geringer Restintensität bei einem Einfallswinkel von 90°. Die Resonanzen der N K-Kante sind hier generell eher intensitätsschwach, was die Auswertung erschwert und einen größeren Fehler verursacht. Der hier ermittelte Wert für den Winkel des Moleküls zur Oberfläche beträgt 28° und ist noch immer zu groß für ein planar liegendes Molekül. Vergleicht man die Orientierung der TATA-Moleküle auf Si(100) mit der auf Au(111), so sind die Winkel auf Si(100) deutlich größer. Allerdings konnte die Orientierung der Moleküle auf Au(111) auch nicht aus der C K-Kante ermittelt werden, sondern nur aus der N K-Kante.^[127] Die zu großen Winkel der Moleküle zur Si(100)-Oberfläche werden möglicherweise durch Überlagerung und adsorptionsbedingter Verzerrung der Molekülorbitale hervorgerufen. Eine weitere Ursache könnte eine statistische Verteilung der Orientierung einzelner Moleküle sein, möglicherweise existiert auf Si(100)-Oberflächen keine definierte Vorzugsorientierung.

Die NEXAFS-Spektren der C K-Kante einer Methyl-TATA-Monolage sind in Abbildung 82 gezeigt. Diese Spektren weisen deutliche Unterschiede zu denen der kationischen TATA-Monolage auf. Die erste und dritte Resonanz sind bei der Methyl-TATA-Monolage geringer ausgeprägt als bei der kationischen TATA-Monolage. Auf Au(111) weisen die beiden Monolagen kaum einen Unterschied zueinander auf. Allerdings liegt die TATA-Plattform auf Au(111) auch nicht kationisch vor, da die Goldoberfläche einen ladungskompensierenden Effekt auf das Molekül ausübt. Diese Kompensation kann von Si(100) nicht erfolgen und somit weisen die Moleküle eine andere elektronische Struktur auf, woraus unterschiedliche NEXAFS-Spektren resultieren.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

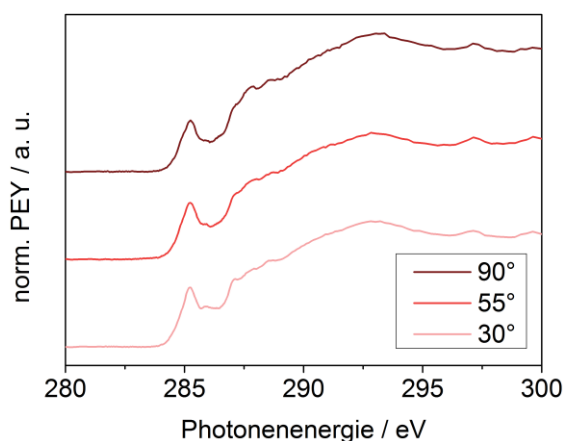


Abbildung 82: C 1s NEXAFS-Spektren einer Methyl-TATA-Monolage auf Si(100) bei verschiedenen Einfallswinkeln.

Die Zuordnung der Resonanzen zu den einzelnen Molekülorbitalen der angeregten Zustände ist hier nicht möglich, da die berechneten LUMOs des freien Moleküls zu nahe beieinander liegen und die Energiedifferenzen somit geringer sind als die experimentelle Auflösung. In Tabelle 9 wurden die π^* -Resonanzen aus diesem Grund einfach durchnummeriert. Die Orientierung des Moleküls zur Oberfläche weist noch größere Winkel auf als die kationische Plattform. Die NEXAFS-Spektren der N K-Kante der Methyl-TATA-Monolage konnten leider nicht ausgewertet werden, da die Messungen fehlerhaft sind bzw. gerätebedingte Schwankungen nicht korrigiert werden konnten. Die Kombination aus XPS-Daten und C K-NEXAFS-Spektren der Methyl-TATA-Monolage ist auch ohne N K-NEXAFS ausreichend aussagekräftig. Die Methyl-TATA-Moleküle adsorbieren intakt auf der Oberfläche und sind stabil gegenüber Synchrotronstrahlung.

Tabelle 9: NEXAFS-Auswertung einer Methyl-TATA-Monolage auf Si(100).

Resonanz	C 1s (Δ)	Winkel	N 1s (Δ)	Winkel
π_1	284.70 (0.0)	50°	400.60 (0.0)	-
π_2	285.23 (0.5)	55°	403.11 (2.5)	-
π_3	285.91 (1.2)	46°		

Abbildung 83 zeigt die NEXAFS-Spektren einer Azobiphenyl-TATA-Monolage, die zugehörige Auswertung ist in Tabelle 10 zusammengefasst. Die XPS-Ergebnisse ließen bereits vermuten, dass es sich nicht um Azobiphenyl-TATA-Moleküle,

sondern um kationische, nicht-funktionalisierte TATA-Moleküle handelt. Die NEXAFS-Ergebnisse bestätigen dieses Resultat. Abbildung 83(a) zeigt das C K-NEXAFS bei einem Einfallswinkel von 30°. Bei einer funktionalisierten TATA-Plattform sollte die zweite π^* -Resonanz maximal und kein weiteres Maximum zu beobachten sein. Allerdings ist hier die dritte Resonanz ebenfalls deutlich zu erkennen, was für die kationische TATA-Plattform charakteristisch ist. Bereits das erste NEXAFS-Spektrum an einer frischen Probenstelle zeigt dieses Spektrum und es tritt auch eine Viertelstunde später kaum eine Veränderung ein. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass das Molekül bereits während der Aufnahmedauer des ersten Spektrums (ca. 7 Minuten / Spektrum) vollständig zerstört wird.

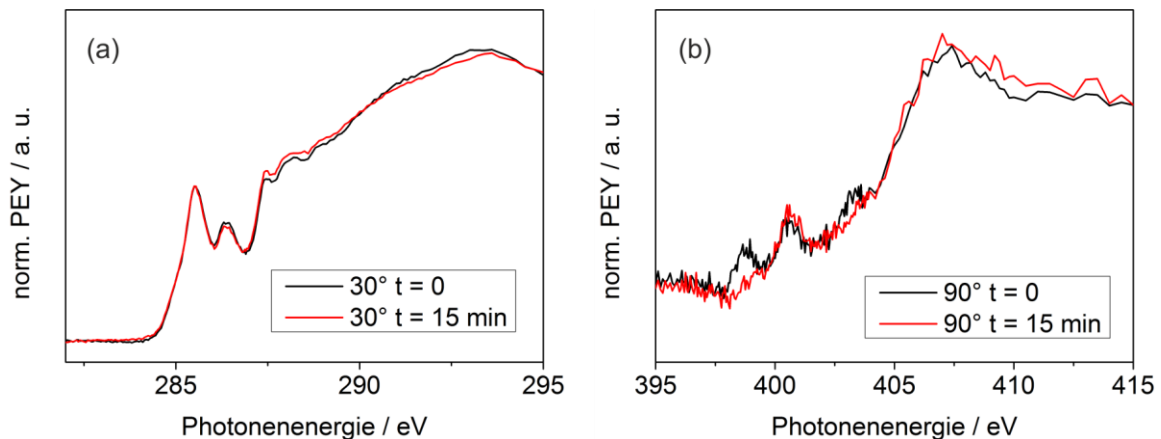


Abbildung 83: NEXAFS-Spektren einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100) bei (a) 30° C 1s, (b) 90° N 1s.

Abbildung 83(b) zeigt NEXAFS-Spektren der N K-Kante bei einem Einfallswinkel von 90°. Hier sollte das Signal der senkrecht zur Oberfläche stehenden Azo-Funktionalisierung bei ~399 eV maximal sein. Allerdings ist bereits im ersten Spektrum an einer neuen Probenstelle nur ein verhältnismäßig geringes Azobenzol-Signal zu erkennen. Die Intensität dieses Signals müsste weitaus größer sein als die der Plattform-Stickstoffatome, die bei einem Einfallswinkel von 90° minimal sind. Das Spektrum nach 15 Minuten weist gar kein Azobenzol-Signal mehr auf. Alle anderen vermessenen azobenzolhaltigen Proben zeigten bereits bei der ersten Messung kein Azobenzol-Signal.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Tabelle 10: NEXAFS-Auswertung einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100). Die Zuordnung wurde wie bei einer TATA-Kation-Monolage vorgenommen, da diese nach dem Zerfall des Moleküls wieder vorzuliegen scheint.

Resonanz	C 1s (Δ)	Winkel	N 1s (Δ)	Winkel	$\Delta_{\text{calc.}}$
LUMO	284.65 (0.0)	45°	400.25 (0.0)	-	0.0
LUMO+1/+2	285.23 (0.6)	50°			1.3
LUMO+3	286.10 (1.5)	45°			1.7
LUMO+4/+5	287.13 (2.5)	-	402.81 (2.6)	-	3.0

Die Auswertung der NEXAFS-Spektren der ursprünglichen Azobiphenyl-TATA-Monolage ist in Tabelle 10 zusammengefasst. Die erhaltenen Winkel zwischen Molekülachse und Oberfläche der C K-Kante sind etwas größer als die der vermessenen TATA-Monolage und stimmen mit denen der Methyl-TATA-Monolage, also einer funktionalisierten Plattform, überein. Die Voraussetzung für die Messung und Bestimmung einer Winkelabhängigkeit, nämlich die Stabilität der Moleküle über einen Zeitraum von mindestens einer halben Stunde, ist hier auch nicht gegeben. Möglicherweise sind zu Beginn der Messungen noch einzelne Moleküle funktionalisiert und es treten während der Aufnahme der Spektren weitere Veränderungen auf. Die Winkel aus der N K-Kante konnten gar nicht ausgewertet werden, da die Intensität der Resonanzen zu gering war und im Falle des Azobenzol-Signals bereits bei der zweiten Messung kein Signal mehr vorlag.

Wie bereits bei der Diskussion der XPS-Messungen erwähnt, wurde zum Verständnis der Labilität gegenüber den Messbedingungen die Ethinyl-TATA-Plattform vermessen. Die NEXAFS-Spektren und deren Auswertung sind in Abbildung 84 und Tabelle 11 dargestellt. Die Spektren zeigen eindeutig die unfunktionalisierte TATA-Plattform. Somit zerfällt auch dieses Molekül, es verbleibt die kationische Plattform auf der Oberfläche und der Aufbau wird durch das Vakuum entfernt. Detaillierte Erläuterungen zu den Spektren und der weiteren Auswertung können der vorigen Diskussion über TATA- und Azobiphenyl-TATA-Monolagen entnommen werden.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

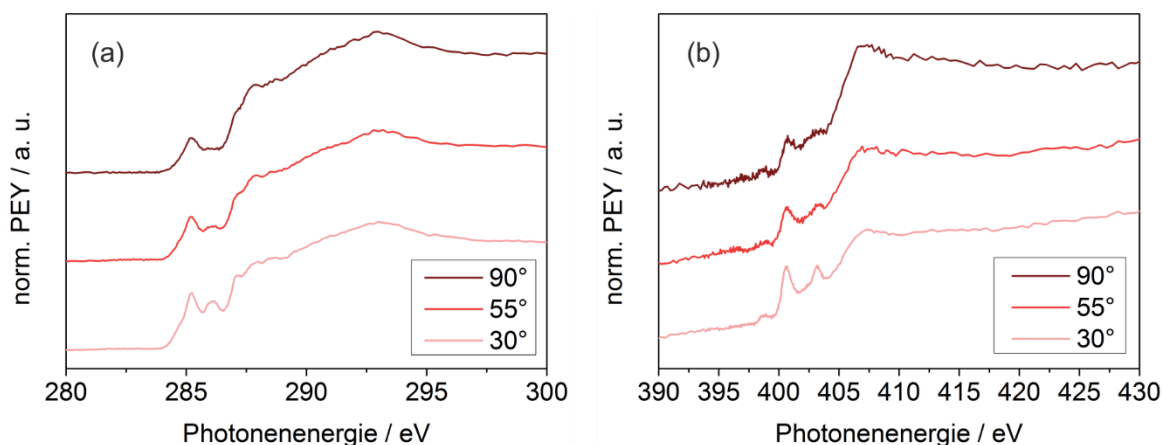


Abbildung 84: NEXAFS-Spektren einer Ethinyl-TATA-Monolage auf Si(100) bei verschiedenen Einfallswinkeln, (a) C 1s, (b) N 1s.

Tabelle 11: NEXAFS-Auswertung einer Ethinyl-TATA-Monolage auf Si(100). Die Zuordnung wurde wie bei einer TATA-Kation-Monolage vorgenommen, da diese nach dem Zerfall des Moleküls wieder vorzuliegen scheint.

Resonanz	C 1s (Δ)	Winkel	N 1s (Δ)	Winkel	$\Delta_{\text{calc.}}$
LUMO	284.70 (0.0)	45°	400.65 (0.0)	42°	0.0
LUMO+1/+2	285.23 (0.5)	50°			1.3
LUMO+3	286.08 (1.4)	45°			1.7
LUMO+4/+5	287.13 (2.4)	-	403.20 (2.6)	46°	3.0

XPS- und NEXAFS-Messungen haben gezeigt, dass TATA-Monolagen auf Si(100) intakt vorliegen und im Vergleich zu Monolagen auf Au(111) weniger planar angeordnet sind. Die funktionalisierten TATA-Plattformen, mit Ausnahme der Methyl-TATA, sind äußerst instabil gegenüber den Messbedingungen und können nicht intakt detektiert werden. Da auch das Azobenzol über eine Dreifachbindung an die TATA-Plattform gebunden ist, könnte diese für die Labilität verantwortlich sein. Jedoch haben andere Stabilitätsuntersuchungen mehrerer TATA-Derivate auf verschiedenen Metalloberflächen gezeigt, dass hierfür nicht die Dreifachbindung, sondern der sterische Anspruch bzw. die Stabilität der Abgangsgruppe verantwortlich sind (siehe Kapitel 8.2.2). Um die Stabilität der funktionalisierten TATA-Plattformen gegenüber Synchrotronstrahlung genauer zu verstehen, müssten weitere Moleküle vermessen werden. Beispielsweise sollte eine Plattform mit einem Phenylring in 12c Position oder eine Plattform, bei der Azobenzol ohne Dreifachbindung mit der Plattform verknüpft ist, untersucht

werden. Ein solches Molekül konnte aber bisher nicht erfolgreich synthetisiert werden.

XPS- und NEXAFS-Messungen einer Monolage aus PropanolTATA-Molekülen wurde, wie bereits erwähnt, für Anwendungen, die in Kapitel 10.2 beschrieben werden, benötigt. Die Präparationsbedingungen des Moleküls waren zum Zeitpunkt der Messung noch nicht endgültig optimiert, sodass es sich bei der Belegungsdichte um weniger als eine Monolage handelt.

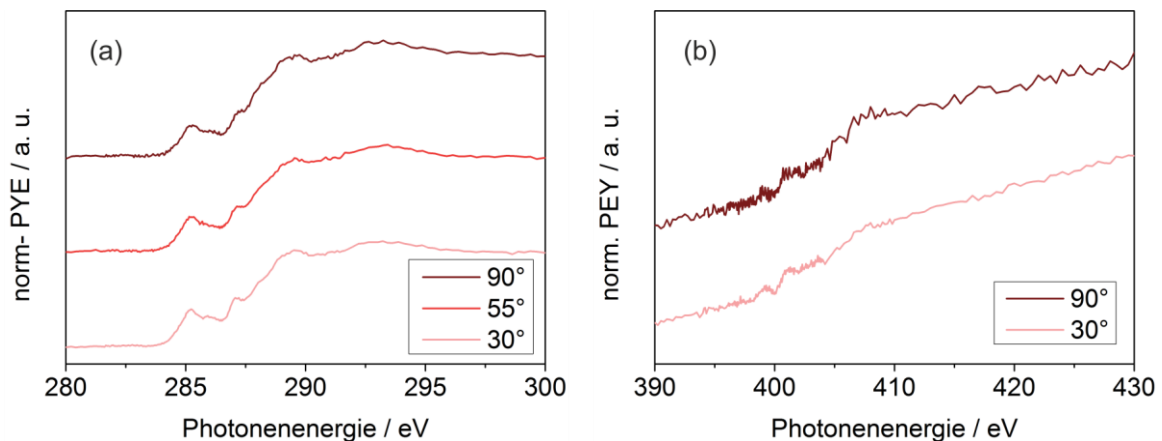


Abbildung 85: NEXAFS-Spektren einer PropanolTATA-Monolage auf Si(100) bei verschiedenen Einfallswinkeln, (a) C 1s, (b) N 1s.

In Abbildung 85(a) sind die NEXAFS-Spektren der C K-Kante der PropanolTATA-Monolage gezeigt. Auch für PropanolTATA wurden DFT-Rechnungen des freien Moleküls angefertigt (Abbildung 86) und die Molekülorbitale und Energiedifferenzen verwendet, um die NEXAFS-Resonanzen in grober Näherung zuzuordnen. Wie auch bei den DFT-Rechnungen des TATA-Kations sind LUMO+1 und LUMO+2, sowie LUMO+4 und LUMO+5 bei PropanolTATA-Molekülen entartet. Die Stickstoffatome der Plattform sind nur bei LUMO und ab LUMO+4 an den Molekülorbitalen beteiligt. Die genaue Zuordnung der Resonanzen und der Molekülorbitale sind in Tabelle 12 dargestellt.

Die in Abbildung 85(b) dargestellten NEXAFS-Spektren der N K-Kante der PropanolTATA-Monolage weisen nahezu keinen Stickstoff auf, sodass keine weitere Auswertung vorgenommen werden konnte. Die Konzentration der Moleküle auf der Oberfläche ist deutlich zu gering, um weitere Aussagen treffen zu können.

9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

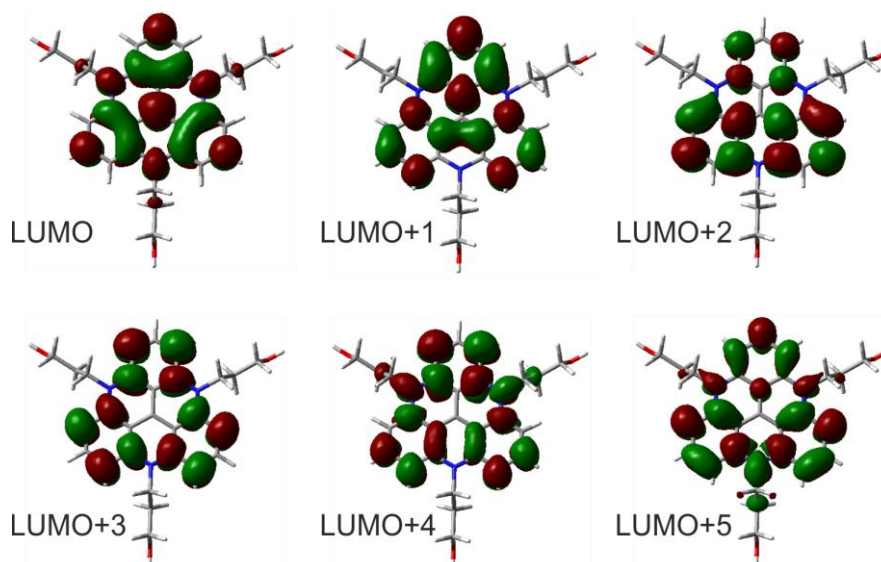


Abbildung 86: Molekülorbital-Darstellung der angeregten Zustände des freien PropanolTATA-Moleküls (B3LYP/6-31G*).

Tabelle 12: NEXAFS-Auswertung einer PropanolTATA-Monolage auf Si(100).

Resonanz	C 1s (Δ)	Winkel	N 1s (Δ)	Winkel	$\Delta_{\text{calc.}}$
LUMO	284.49 (0.0)	49°	-	-	0.0
LUMO+1/+2	285.21 (0.7)	51°	-	-	1.4
LUMO+3	286.13 (1.6)	51°	-	-	1.7
LUMO+4/+5	287.21 (2.7)	52°	-	-	3.0

Die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche, die aus der C K-Kante bestimmt werden konnten, sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Auch bei dieser Plattform kann eine Planarität der Moleküle zur Oberfläche nicht bestätigt werden. Die Winkel der Molekülachse zur Oberfläche scheinen bei der PropanolTATA-Plattform noch etwas größer zu sein als bei der TATA-Plattform. Wie bereits beschrieben, kommen für die zu großen Winkel mehrere Ursachen in Frage. Es müssten weitere Messungen erfolgen und optimalerweise eine weitere Methode zur Bestimmung der Orientierung, z.B. IRRAS oder winkelabhängige UV/Vis-Spektroskopie mit polarisiertem Licht, hinzugezogen werden.

10 Oberflächensynthese

Eine Möglichkeit zur Funktionalisierung von Oberflächen bietet die Oberflächensynthese. Hierbei wird eine Monolage einer Substanz mit reaktivem Zentrum adsorbiert und per Reaktion an der Monolage die einzelnen Moleküle weiter modifiziert. Auf diese Weise wurden beispielsweise Amidkupplungen,^[172;173] Alkin-Azid-Reaktionen,^[174–176] Diels-Alder-Reaktionen^[177–181] oder Thiol-Michael-Additionen^[182–185] auf Oberflächen durchgeführt.^[186;187] Bei den verwendeten Substraten handelt es sich um Gold-, Quarz- oder Siliziumoberflächen bzw. Nanopartikel mit chemisorbierten Adsorbatschichten, die über die genannten Reaktionen modifiziert wurden. Diese Methode der Oberflächenfunktionalisierung bietet viele Vorteile gegenüber der herkömmlichen Präparation von Substraten mit einem in Lösung synthetisierten Zielmolekül. Beispielsweise können über den Weg der Oberflächensynthese Moleküle auf die Oberfläche gebracht werden, die sonst nicht dafür zugänglich wären. Wie in Abbildung 87(a) gezeigt, würden Moleküle mit mehreren substraktiven Gruppen nicht selektiv adsorbieren, sondern unregelmäßige Monolagen bilden. Bringt man aber erst nach der Adsorption eines Teils des Moleküls weitere substraktive Gruppen per Oberflächensynthese in das Molekül ein, so können kommensurate Monolagen gebildet werden. Auch Oberflächen mit Molekülen, die sich nicht intakt adsorbieren lassen (s. Kapitel 6.2), können per Oberflächensynthese intakte Monolagen liefern (Abbildung 87(b)).

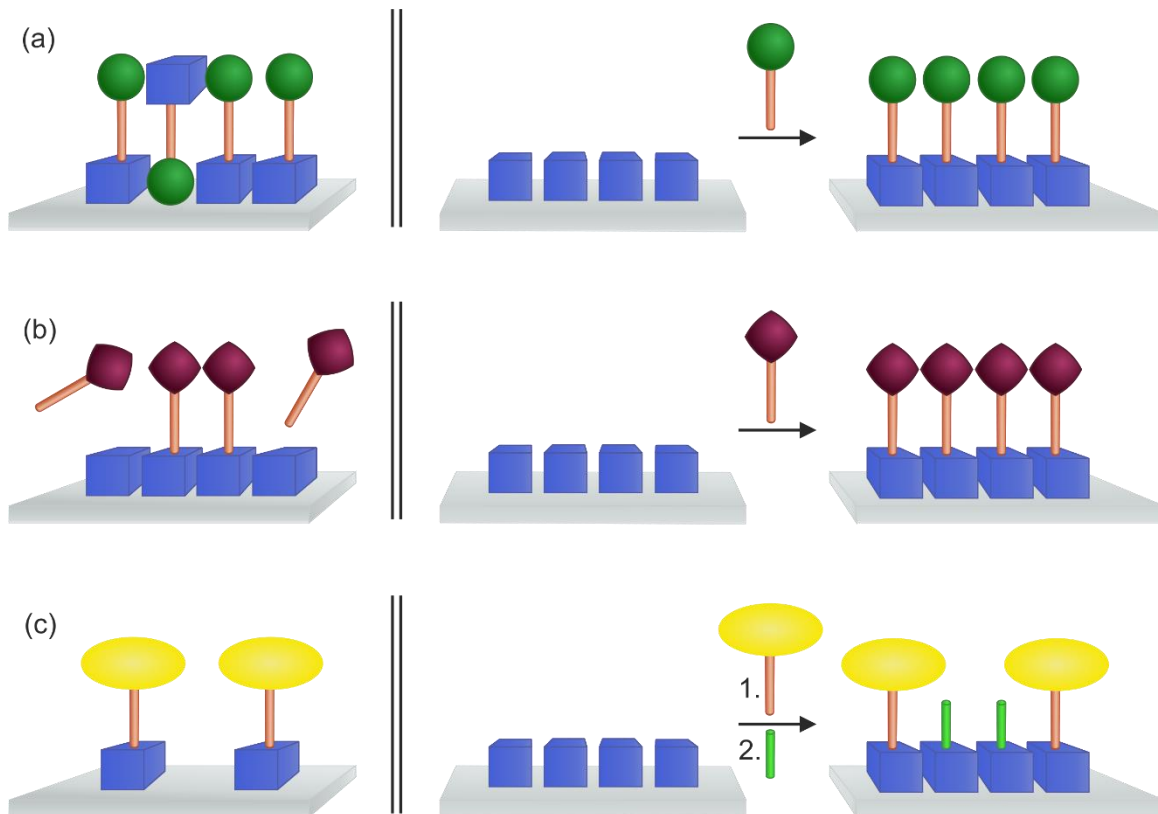


Abbildung 87: Schematisch dargestellte Vorteile der Oberflächensynthese (*rechts*) gegenüber herkömmlicher Präparation aus in Lösung synthetisiertem Molekül (*links*). (a) Molekül mit mehreren substraktiven Gruppen, (b) Molekül, welches durch den Adsorptionsprozess zerfällt, (c) Bildung von gemischten Monolagen ohne Phasenseparation.

Bei der Präparation von gemischten Monolagen aus bereits vollendeten Molekülen entstehen Domänen aus nur einer Molekülsorte, Mischdomänen und völlig ungeordnete Bereiche, aber keine definierten Monolagen.^[28;34;188–190] In Abbildung 87(c) wird durch zwei Oberflächensynthesen eine gemischte Monolage erhalten, die je nach Bedarf mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen versehen werden kann. Hierfür wird wieder eine Monolage mit einem Molekül mit reaktivem Zentrum adsorbiert und anschließend eine Oberflächensynthese mit einer sterisch anspruchsvollen Gruppe durchgeführt. Je nach Platzbedarf der einzuführenden Gruppe wird die Oberflächensynthese an mehr oder weniger Molekülen der Monolage geschehen. Die danach noch freien Moleküle der ursprünglichen Monolage können dann in einer zweiten Oberflächensynthese mit einer weiteren, sterisch weniger anspruchsvollen Gruppe funktionalisiert werden. Somit könnten gemischte Monolagen erhalten werden, die verschiedene Funktionalisierungen in wohl definierter Umgebung aufweisen.

Wichtige Voraussetzungen für eine erfolgreiche Oberflächensynthese sind stabile Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen, das Vorhandensein eines reaktiven Zentrums in der Monolage und eine aussagekräftige, aber wenig aufwendige Analysemethode zum Nachweis der Oberflächensynthese und zur Überprüfung von Coadsorptionen. Die Wechselwirkungen zwischen Monolage und Oberfläche müssen ausreichend stabil sein, damit durch die Reaktionsbedingungen der Oberflächensynthese keine oder nur eine geringe Desorption der Moleküle induziert wird. Auch das Zielmolekül muss stabile Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen aufweisen, um nicht direkt nach einer erfolgreichen Synthese zu desorbieren. Das Vorhandensein eines reaktiven Zentrums bzw. einer reaktiven Stelle pro Molekül in der Monolage ist notwendig, um überhaupt eine Synthese durchführen zu können. Es muss sichergestellt werden, dass diese reaktiven Stellen im Molekül auch nach Adsorption auf der Oberfläche noch erhalten sind. So könnten beispielsweise funktionelle Gruppen, die als reaktive Stelle im Molekül dienen, von einer Oberfläche deaktiviert werden. Daher darf das reaktive Zentrum nicht oberflächenaktiv sein. Das gleiche gilt für andere Reaktionspartner in der Reaktionslösung, zumindest dann, wenn die Oberfläche nicht vollständig belegt ist. Je nach Analysemethode kann möglicherweise nicht zwischen Coadsorption und erfolgreicher Synthese unterschieden werden.

Der Nachweis einer erfolgreichen Oberflächensynthese ist deutlich aufwendiger als bei einer Synthese in Lösung mit anschließender Isolierung des Produktes. Die geringen Konzentrationen der Moleküle in einer Monolage verlangen nach einer hohen Sensitivität. Welche Oberflächenanalytik gewählt werden kann, hängt im Wesentlichen von den Eigenschaften der Oberfläche selbst und den zur Verfügung stehenden Möglichkeiten ab. Vor allem sollte die Methode so schnell und einfach wie möglich durchzuführen sein, da die Reaktionsbedingungen der Oberflächensynthese zumindest anfangs stark variiert werden müssen (siehe Kapitel 10.1 und 10.2) und somit viele zu vermessende Proben anfallen. Außerdem muss bei der Methode deutlich zwischen der ursprünglichen Monolage und der durch Oberflächensynthese modifizierten Monolage unterschieden werden können. Diese Bedingungen schränken das Spektrum an Analysemethoden stark ein. Für die Oberflächensynthesen auf Au(111)-Oberflächen wurden gap-mode SERS und IRRAS als Analytik genutzt. Für die Oberflächensynthese auf Quarz wurde die UV/Vis-Spektroskopie als Nachweis verwendet.

10.1 Oberflächensynthese auf Au(111)

Das Zielmolekül der hier durchgeführten Oberflächensynthesen war eine azobenzol-funktionalisierte TATA-Plattform. Dafür wurde unter Stickstoffatmosphäre Trimethylsilylethynylazobenzol in Tetrahydrofuran gelöst, mit Kaliumhydroxid versetzt und eine halbe Stunde Ultraschall ausgesetzt. Diese Methode zum Entschützen der Dreifachbindung wurde auch bei der Synthese in Lösung verwendet, um ein Azobenzol auf die TATA-Plattform zu bringen. Dabei reagiert das TATA-Kation mit der entschützten Dreifachbindung, die zumindest partiell als Carbanion vorliegt. Voraussetzung für eine erfolgreiche Oberflächensynthese ist das Vorhandensein des reaktiven Zentrums der TATA-Plattform, auch nach Adsorption auf der Oberfläche. Es konnte noch nicht vollständig geklärt werden, wie die Ladungsverteilung der Plattform auf der Au(111)-Oberfläche exakt vorliegt. Es konnte kein Gegenion mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden, somit muss das Gold als Gegenion fungieren. Ob die Au(111)-Oberfläche nur als Gegenion fungiert oder sogar eine Kompensation der positiven Ladung vornimmt, konnte bisher nicht bestimmt werden. DFT-Rechnungen zeigen eine Beteiligung des Goldes an den Molekülorbitalen des Adsorbats. Allerdings gibt es hier keine Hinweise auf eine vollständige Kompensation der positiven Ladung. XPS-Ergebnisse hingegen zeigen eine Kompensation bzw. sogar eine Überkompensation durch die Au(111)-Oberfläche, aber dieser Effekt könnte auch durch die Methode selbst hervorgerufen werden (siehe Kapitel 9.1).

Die Oberflächensynthese, wie in Abbildung 88 gezeigt, wurde mit und ohne Kopfgruppen am Azobenzol durchgeführt. Die Oberfläche mit einer TATA-Monolage wurde dazu in die Lösung mit zuvor entschütztem Azobenzol getaucht und anschließend ausreichend mit reinem Lösungsmittel gespült. Die Einlegedauer für die Reaktion und das Spülen der Substrate wurde in mehreren Versuchen optimiert. Es stellte sich heraus, dass eine Reaktionsdauer von 30 Sekunden ausreicht. Die besten Ergebnisse wurden aber erzielt, indem die Oberfläche eine Minute in die Reaktionslösung eingelegt und anschließend mit Wasser und reinem Lösungsmittel gespült wurde. Bei weiteren Reinigungsschritten oder längeren Einlegezeiten wird auch die Monolage zumindest teilweise heruntergewaschen.

10 Oberflächensynthese

Bei allen Oberflächensynthese-Experimenten wurde je eine Referenz mitgemessen. Diese wurde der gleichen Prozedur unterzogen wie die zu untersuchende Probe, enthielt aber keine TATA-Monolage. Es handelte sich bei der Referenz um eine reine Goldoberfläche.

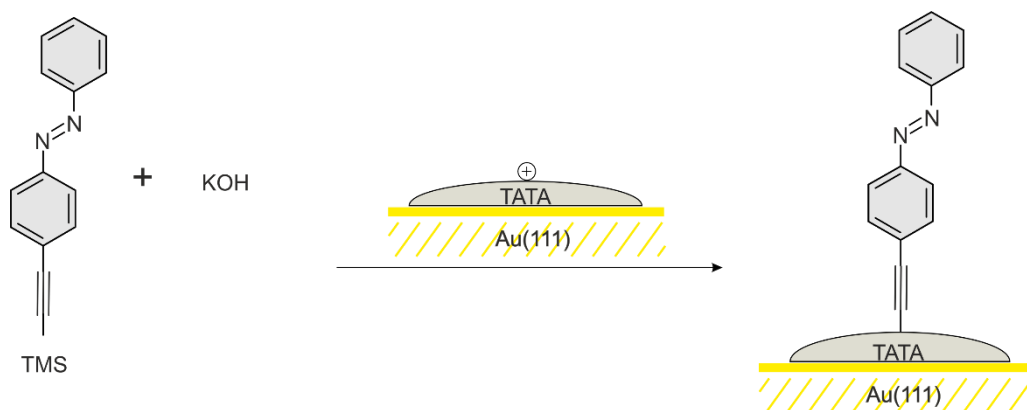


Abbildung 88: Schematische Darstellung der Oberflächenchemie eines zuvor entschützten Azobenzols mit einer TATA-Monolage auf Au(111).

In Abbildung 89 sind die gap-mode SERS-Spektren einer Oberflächenchemie und der dazugehörigen Referenz gezeigt. Diese Synthese wurde mehrfach durchgeführt und die gezeigten Spektren sind exemplarisch für diese Art der Oberflächenchemie und der entsprechenden Messungen. Die rote Linie zeigt das Ergebnis der Oberflächenchemie. Hier sind die für die TATA-Plattform charakteristischen Ramansignale (470 , 486 und 628 cm^{-1}) deutlich zu erkennen. Auch die Signale der Azobenzoleinheit (1137 , 1184 , 1400 , 1436 , 1460 (nur a) und 1585 cm^{-1}) und die charakteristische Signalanordnung für die Ab- (a) und Anwesenheit (b) der Kopfgruppe sind zu erkennen. Somit müssen TATA-Plattform und Azobenzoleinheit auf der Oberfläche vorhanden sein.

Allerdings weist auch die Referenz die für Azobenzol charakteristischen Signale auf. Da es sich bei der Referenz um eine reine Au(111)-Oberfläche ohne TATA-Monolage handelt, muss das Azobenzolderivat selbst auf der Oberfläche adsorbieren. Die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen scheinen stark genug zu sein, um nicht durch die Reinigungsprozedur von der Oberfläche gespült zu werden. Vorherige Referenzmessungen hatten ergeben, dass die trimethylsilylgeschützten Azobenzolderivate nicht adsorbieren, die reaktiven Spezies hingegen adsorbieren und überstehen jegliche Reinigungsschritte. Die Adsorption müsste

somit über die Dreifachbindung erfolgen. In der Literatur findet man Belege über die Adsorption von Acetylen auf Goldoberflächen.^[191;192] Die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen scheinen ähnlich stark zu sein wie die der adsorbierten Plattformen.

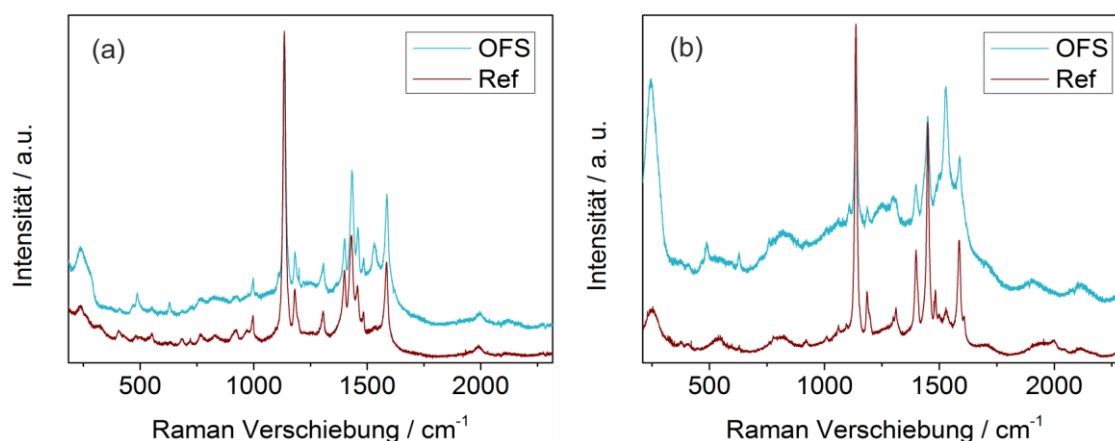


Abbildung 89: Gap-mode SERS der Oberflächensynthesen von entschütztem Azobenzol mit einer TATA-Monolage auf Au(111) (türkis) und einer Referenz (rot). Unsubstituiertes Azobenzol (a) und Azobenzol mit CF_3 -Kopfgruppe (b).

Bei beiden Signalsätzen aus Abbildung 89(a) ist die Ethinylschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Ethinylschwingung, die bei intakten Azobenzol-TATA-Plattformen bei ungefähr 2200 cm^{-1} zu finden ist, liegt nach der Oberflächensynthese und bei der Referenz um 200 cm^{-1} zu niedrig. Bei anderen Oberflächensynthesen und Messungen, wie in Abbildung 89(b) ersichtlich, konnte diese Schwingung gar nicht beobachtet werden oder ist ebenfalls zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Bei den Spektren, in denen diese Schwingung gar nicht zu beobachten ist, handelt es sich um keine vollständige Oberflächenbelegung, die Intensitäten sind generell eher niedrig. Solch intensitätsschwache Schwingungen können manchmal nicht von dem welligen Untergrund unterschieden werden und es scheint, als wären sie nicht vorhanden. Die veränderte Lage der Schwingungen kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist die Lage der Signale umgekehrt proportional zur reduzierten Masse. Ist die Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, so würde ein Molekül mit größerer Masse an dem Atom, das an der Schwingung beteiligt ist, erwartet. Im oben erwähnten Spektrum ist die Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Möglicherweise bindet die Dreifachbindung direkt an die Goldoberfläche und verursacht dadurch die

Verschiebung. Zum anderen kann die Lage des Signals auch durch die Orientierung des Moleküls zur Oberfläche beeinflusst werden. Bei den SERS-Spektren der direkt präparierten Azo-TATA-Plattformen sind die Dreifachbindungen senkrecht zur Oberfläche orientiert. Möglicherweise binden die coadsorbierten Azobenzole auch nicht ausschließlich über die Dreifachbindungen an die Au(111)-Oberfläche, sondern zusätzlich über Dispersionswechselwirkungen der Benzolringe und adsorbieren flach auf der Oberfläche. Somit wäre die Dreifachbindung parallel zur Oberfläche orientiert und könnte Ursache für die Verschiebung der Schwingung sein. Sollten die coadsorbierten Azobenzole planar adsorbieren, so könnte man andere analytische Methoden zum Nachweis der Oberflächensynthese wählen, mit denen man mittels Marker-Gruppen nur die senkrecht zur Oberfläche stehenden Schwingungen beobachten kann (IRRAS, SFG). Zur Aufklärung der Orientierung des Coadsorbats wurden Oberflächensynthesen mit einer Methoxy-Funktionalisierung am Azobenzol durchgeführt. Die C-O-Streckschwingung, die senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, kann in den direkt präparierten CH₃OAzO-TATA-Monolagen mittels IRRAS nachgewiesen werden (siehe Kapitel 7). In Abbildung 90 sind die IRRASpektren der Oberflächensynthese und der Referenz gezeigt. In beiden ist das Signal der C-O-Streckschwingung bei 1257 cm⁻¹ deutlich zu erkennen. In der Referenz werden Intensitäten von CH₃OAzO-TATA-Monolagen erreicht, bei der Oberflächensynthese ist das Signal weniger stark ausgeprägt. Das coadsorbierende Azobenzol kann auf einer reinen Goldoberfläche (wie bei der Referenz) in größerem Umfang adsorbieren als auf einer Goldoberfläche mit bereits bestehender TATA-Monolage.

10 Oberflächensynthese

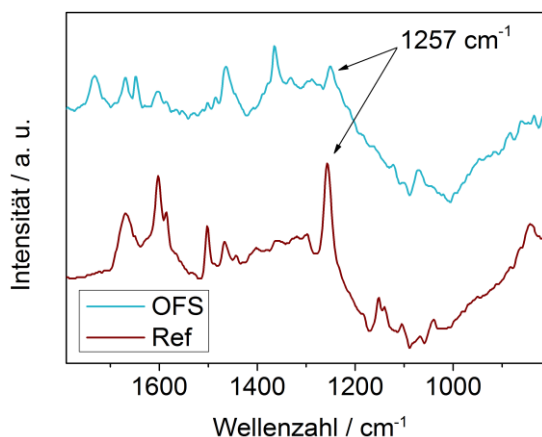


Abbildung 90: IRRA-Spektren der Oberflächensynthese von entschütztem CH₃OAzobenzol mit einer TATA-Monolage auf Au(111) (türkis) und einer Referenz (rot).

Da die Azobenzole mit entschützter Ethinyl-Einheit tatsächlich stehend adsorbieren, kann mit den zugänglichen Methoden nicht unterschieden werden, ob das Azobenzol coadsorbiert oder mit der TATA-Monolage reagiert hat. Mögliche Methoden zum Nachweis könnten XPS und NEXAFS sein, da hier aufgrund der elektronischen Struktur zwischen reiner Plattform und funktionalisierter Plattform unterschieden werden kann (siehe Kapitel 9). XPS mittels einer Laborquelle kann nicht zum Nachweis dienen, da hier die Auflösung zu gering ist. Der Nachweis mittels XPS und NEXAFS mit einer Synchrotronquelle ist mit erheblichem experimentellem Aufwand verbunden und ist nicht garantiert. Möglicherweise überlagern die Signale von reiner Plattform, coadsorbiertem Azobenzol und synthetisierter Azo-TATA zu stark, um eine erfolgreiche Oberflächensynthese nachweisen zu können. Somit muss ein anderes System gefunden werden, bei dem keine Coadsorption stattfindet, um den Erfolg der Oberflächensynthese eindeutig nachweisen zu können.

Ein solches System könnte eine lithiierte Azoverbindung ohne Dreifachbindung darstellen. Ein Iodazobenzol könnte direkt vor der Oberflächensynthese durch einen Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium zu einem Lithiumazobenzol reagieren. Das umgepolte Kohlenstoffatom könnte dann mit der präparierten TATA-Monolage zum Azo-TATA reagieren (siehe Abbildung 91).

Mehrere Versuche dieser Reaktion in Lösung scheiterten. Auch auf anderen Wegen ist es bisher nicht gelungen, ein Azobenzol ohne Spacereinheit an die TATA-Plattform zu binden. Somit existieren keine Vergleichsspektren der direkt präparierten Zielsubstanz.

10 Oberflächensynthese

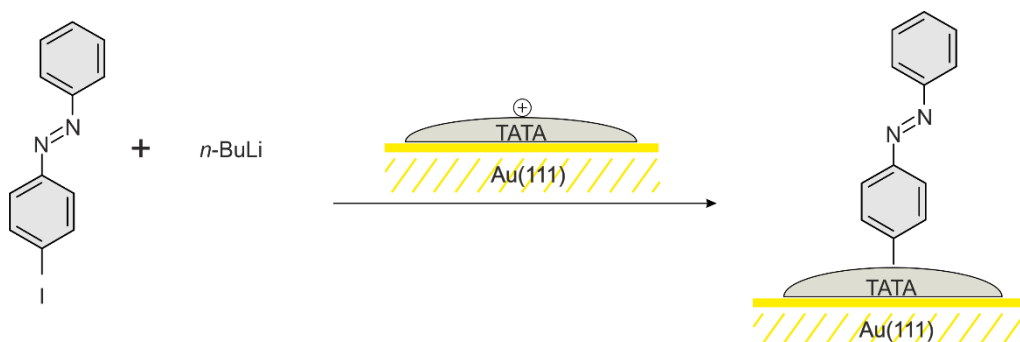


Abbildung 91: Schematische Darstellung der Oberflächensynthese eines Azobenzols mit einer TATA-Monolage auf Au(111) ohne Spacereinheit.

Die Zugabe von *n*-Butyllithium im Unterschuss zu Iodazobenzol gelöst in abs. Diethylether wurde unter Stickstoffatmosphäre bei -70 °C durchgeführt. Die Kühlung wurde entfernt und eine Stunde gerührt, während die Lösung auftaute. Ein Teil der Lösung wurde abgenommen, mit Wasser gequenchet, extrahiert, getrocknet und per ^1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Es wurde festgestellt, dass der Halogen-Metall-Austausch zumindest teilweise erfolgreich war. In die Reaktionslösung wurde erst eine reine Goldoberfläche als Referenz eingelegt, danach die TATA-Monolage auf Au(111). Beide Oberflächen wurden mittels gap-mode SERS untersucht, die Spektren sind in Abbildung 92(a) dargestellt.

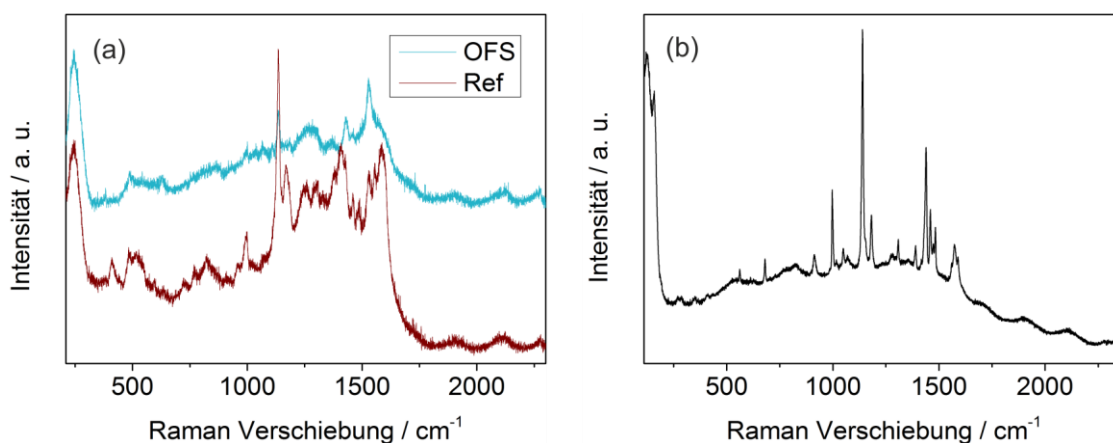


Abbildung 92: Gap-mode SERS der Oberflächensynthesen von lithiiertem Azobenzol mit einer TATA-Monolage auf Au(111) (türkis) und einer Referenz (rot) (a) und präparierte Multilage von Iodazobenzol zum Vergleich (b).

Diese Art der Oberflächensynthese wurde mehrfach durchgeführt und die hier gezeigten Spektren sind die aussagekräftigsten. Bei allen Spektren dieser

Oberflächensynthese ist der Untergrund sehr unregelmäßig und nur wenige Spektrallinien sind zu beobachten. Grund dafür können Verunreinigungen auf der Oberfläche sein oder eine unregelmäßige Anordnung des Kolloids bei der Präparation für die SERS Messungen. Des Weiteren wäre es möglich, dass die Bedingungen dieser Oberflächensynthese eine Desorption der TATA-Monolage bewirkt, sodass nur noch wenige Moleküle auf der Oberfläche vorhanden sind. Um die Spektrallinien dem Azobenzol zuordnen zu können, wurde ein weiteres SERS-Spektrum von einer Iodazobenzol-Multilage vermessen (Abbildung 92(b)). Die wesentlichen Ramanlinien (996, 1139, 1182, 1440, 1459, 1484 und 1577 cm^{-1}) sind charakteristisch für Azobenzole und in der Multilage gut zu erkennen. Das Spektrum der Oberflächensynthese weist nur noch sehr intensitätsschwache Plattform-Signale (470, 486 und 628 cm^{-1}) auf. Da alle Proben dieses Phänomen aufweisen, kann von einer Desorption der Plattform-Moleküle unter diesen Synthesebedingungen ausgegangen werden. Auch durch Verringerung der Reaktionszeit und Konzentration an *n*-Butyllithium konnte die Desorption nicht verhindert werden. Des Weiteren können die intensivsten Azobenzol-Ramanlinien bei 1139 und 1440 cm^{-1} beobachtet werden. Betrachtet man die Referenz, so sind alle für Azobenzol charakteristischen Ramanlinien zu erkennen. Das Azobenzol coadsorbiert und die Reaktionsbedingungen sorgen für eine Desorption der TATA-Monolage. Somit ist dieses System für die Oberflächensynthese ebenfalls nicht geeignet.

Ein weiteres System zur Realisierung der Oberflächensynthese könnte die Umsetzung einer TATA-Monolage mit einem Grignard-Reagenz als Nucleophil darstellen (Abbildung 93). Als Vorversuch für die Synthese mit Azobenzolen wurde eine Reaktion mit Ethynylmagnesiumbromid und einer TATA-Monolage ausprobiert. Hier sollten im gap-mode SERS-Spektrum nach der Oberflächensynthese die charakteristischen Ramanlinien der TATA-Plattform und der Dreifachbindung zu sehen sein.

10 Oberflächensynthese

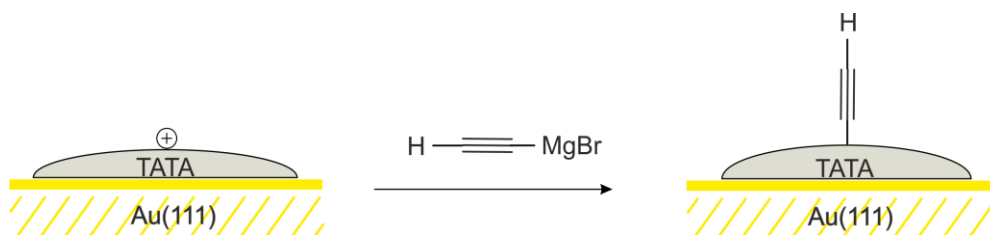


Abbildung 93: Schematische Darstellung der Oberflächensynthese eines Grignardreagenzes in Lösung mit einer TATA-Monolage auf Au(111).

In Abbildung 94 sind die gap-mode SERS-Spektren der Oberflächensynthese von Ethynylmagnesiumbromid mit einer TATA-Monolage und der zugehörigen Referenz gezeigt. In beiden Spektren können keine signifikanten Ramanbanden beobachtet werden. Das Grignard-Reagenz scheint wenn überhaupt nur in sehr geringem Maße zu adsorbieren, allerdings bewirken die Reaktionsbedingungen wie auch schon bei dem iodierten Azobenzol eine Desorption der TATA-Monolage. Auch hier konnte ein Herabsetzen der Konzentration des Grignard-Reagenzes in der Reaktionslösung keine Änderung bewirken.

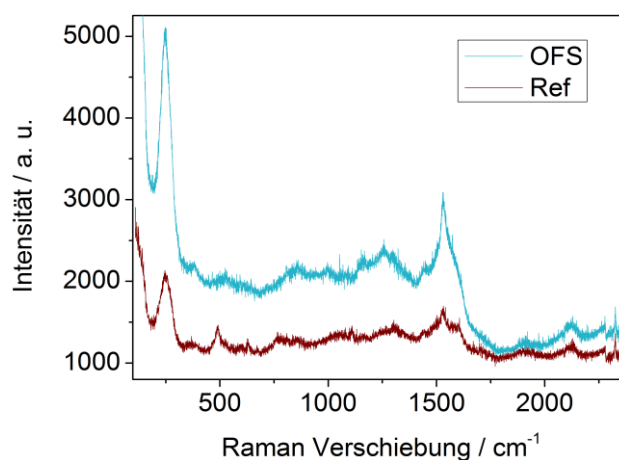


Abbildung 94: Gap-mode SERS der Oberflächensynthesen von Ethynylmagnesiumbromid mit einer TATA-Monolage auf Au(111) (türkis) und einer Referenz (rot).

Aufgrund der desorbierenden Eigenschaften der Reaktionslösung mit dem Grignard-Reagenz wurden keine weiteren Versuche mit Azobenzolen als Grignard-Reagenz unternommen. Dieses System scheint ebenso wie die lithiierte Variante nicht geeignet zur Oberflächensynthese.

Möglicherweise waren auch die TATA-Monolagen nicht von bester Qualität. Dies kann aber mit gap-mode SERS als Analyseverfahren aufgrund der Zerstörung der Monolagen durch die Messung nicht analysiert werden. Besser wären Methoden,

bei denen die bereits vermessenen Proben weiter verwendet werden könnten. So könnte zuerst eine TATA-Monolage vermessen werden, daran eine Oberflächensynthese durchgeführt und die Probe wieder vermessen werden. Eine einfache und zerstörungsfreie Methode wäre die UV/Vis-Spektroskopie. Da für diese Arbeit kein Spektrometer mit Messung in Reflexion zur Verfügung stand und TATA-Monolagen auf dünnen Goldfilmen nicht stabil genug sind (siehe Kapitel 6), wurde Quarz für weitere Oberflächensynthesen verwendet.

10.2 Oberflächensynthese auf Quarz

Wie bereits in Kapitel 6.2 detailliert diskutiert, adsorbieren TATA-Plattformen und ihre Derivate auf Quarz. Die Belegungsdichten sind dabei wesentlich geringer als bei TATA-Monolagen auf Gold. Bisher wurden die Adsorbatschichten nur mittels einfacher UV/Vis-Spektroskopie analysiert, was keine oder sehr geringe Aussagen über laterale Abstände, Adsorptionsgeometrien oder Art der Bindung bzw. Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat erlaubt. Die UV/Vis-Spektren zeigen allerdings, dass das reaktive Zentrum des TATA-Moleküls auch nach Adsorption auf der Oberfläche vorhanden ist. Somit bieten sich diese Monolagen für Reaktionen auf der Oberfläche an. Die UV/Vis-Spektroskopie als zerstörungsfreie Spektroskopie-Methode bietet die Möglichkeit, TATA-Monolagen zu untersuchen, per Oberflächensynthese zu derivatisieren und danach wieder zu vermessen. So kann ein direkter vorher/nachher Vergleich erfolgen und es müssen keine indirekten Schlussfolgerungen über Vergleichsproben gezogen werden. Die Präparation und UV/Vis-Messungen der Quarzoberflächen wurden im AK Magnussen, IEAP Kiel, von Nicolai Krekiehne durchgeführt. Die Auswertung, Darstellung und Interpretation der Spektren waren jedoch Bestandteil dieser Arbeit.

Die Vorgehensweise der Oberflächensynthese ist wie auch auf Gold (siehe Kapitel 10.1) analog zur Reaktion in Lösung (siehe Kapitel 5.1). In Abbildung 95 ist eine Oberflächensynthese schematisch dargestellt. Das trimethylsilyl-geschützte Azobenzolderivat wird unter Stickstoffatmosphäre in abs. Tetrahydrofuran gelöst, mit Kaliumhydroxid versetzt und 15 min mit Ultraschall behandelt. In diese Reaktionslösung wird die TATA-Monolage auf Quarz getaucht und anschließend gründlich mit reinem Tetrahydrofuran und bidestilliertem Wasser gespült.

10 Oberflächensynthese

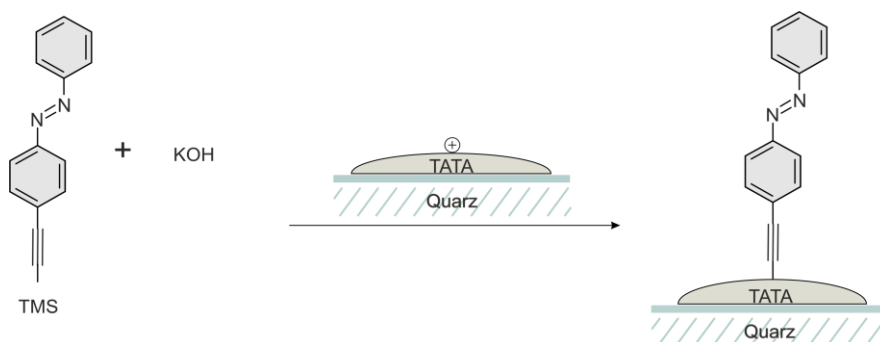


Abbildung 95: Schematische Darstellung der Oberflächensynthese eines zuvor entschützten Azobenzols mit einer TATA-Monolage auf Quarz.

UV/Vis-Spektren werden nach der Präparation der TATA-Monolage und nach der Oberflächensynthese aufgenommen. Zu jeder Oberflächensynthese wird eine Referenz verwendet. Hierbei handelt es sich um ein blankes Quarzsubstrat ohne TATA-Monolage zur Kontrolle einer möglichen Coadsorption der reaktiven Azobenzolspezies. Wie sich herausstellte, gibt es immer einen Anteil an adsorbierten Azobenzolen. Durch Spülen der Substrate nach der Oberflächensynthese kann ein Großteil wieder abgespült werden, allerdings verringert sich mit jedem Spülvorgang auch die Konzentration der TATA-Monolage bzw. des Produkts der Oberflächensynthese, Azo-TATA. Es musste ein Kompromiss gefunden werden, bei dem möglichst viel coadsorbierte Azospezies abgespült und möglichst viel TATA-Moleküle bzw. Azo-TATA-Moleküle auf der Oberfläche verbleiben. Dabei wurden Probe und Referenz immer identischer Anzahl und Art von Spülvorgängen ausgesetzt.

Neben den eben beschriebenen Untersuchungen wurden noch weitere Coadsorptionstests durchgeführt. Hierbei wurden blankes Quarzsubstrate und auch TATA-Monolagen in eine Reaktionslösung getaucht, in der nur desaktivierte Azobenzolspezies vorhanden war. Hierbei konnte nach den üblichen Spülvorgängen keine nennenswerte Konzentration an Azobenzol nachgewiesen werden, somit ist dieser Beitrag zu vernachlässigen.

Weitere Faktoren bei der Oberflächensynthese sind die Konzentrationen an Azobenzol-Derivat und Kaliumhydroxid in der Reaktionslösung und die Einlege- bzw. Reaktionszeit. Die Reaktionszeit sollte so kurz wie möglich gewählt werden, da Kaliumhydroxid-Lösungen Quarzoberflächen angreifen und somit zu einer verstärkten Desorption der TATA-Monolage führen. Aus diesem Grund sollte auch die Konzentration von Kaliumhydroxid so niedrig wie möglich gewählt werden. Je

höher die Konzentration des Azobenzols in der Reaktionslösung, desto mehr Moleküle adsorbieren ungewollt auf der Oberfläche. Ist die Konzentration der reaktiven Azobenzolspezies aber zu gering, so verläuft die Reaktion nicht quantitativ oder die Reaktionszeit muss erhöht werden, was wiederum zu einer verstärkten Desorption der TATA-Moleküle führt. Es wurden Reaktionszeiten von einer Sekunde bis einer Minute getestet und es stellte sich heraus, dass für eine quantitative Reaktion eine Reaktionszeit bzw. Einlegedauer von 10 s notwendig ist. Die Konzentration des Azobenzols wurde in einem Bereich von 0.04 bis 1.21 mM variiert mit dem Ergebnis von etwa 0.3 mM als optimalste Konzentration. Bei Kaliumhydroxid stellte sich heraus, dass die effektivste Konzentration ungefähr 1.3 mM beträgt. Die detaillierte Synthesevorschrift ist in Kapitel 12.6.1 beschrieben.

In Abbildung 96 sind die UV/Vis-Spektren einer Oberflächensynthese zwischen einer OctylTATA-Monolage auf Quarz und aktiviertem Azobiphenylalkin gezeigt. Die vor der Synthese präparierte und analysierte OctylTATA-Monolage weist alle für TATA charakteristischen Banden auf und hat eine Belegungsdichte von 0.18 nm^{-2} . Im Vergleich mit anderen TATA-Monolagen (Kapitel 6) handelt es sich hier um eine adäquate Adsorbatschicht, die eine gute Grundlage für eine Oberflächensynthese darstellt.

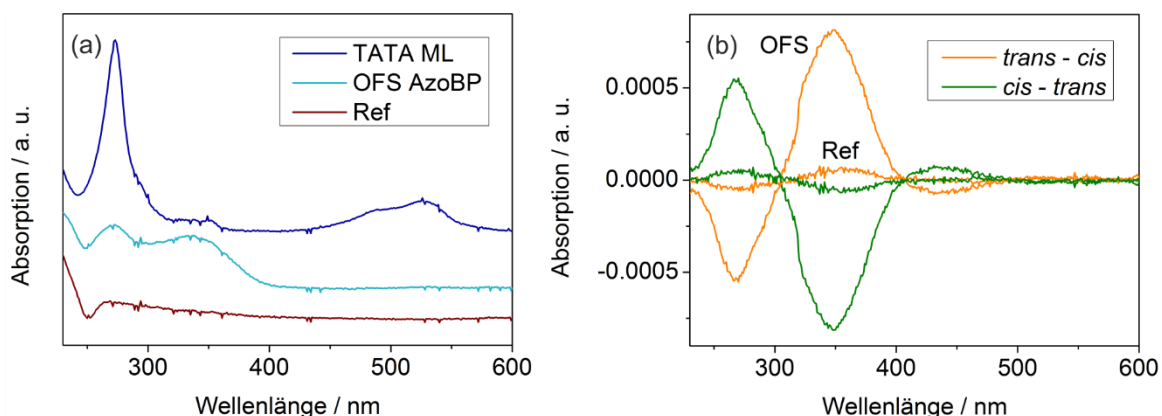


Abbildung 96: Gestaffelte UV-Spektren einer TATA-Monolage (blau), der Oberflächensynthese dieser TATA-Monolage mit zuvor durch Kaliumhydroxid entschütztem Azobiphenyl-TMS auf Quarz (türkis) und der Referenz (rot) (a) und Differenz-Spektren der beleuchteten Referenz und der Oberflächensynthese mit 450 und 365 nm (b).

Nach der Oberflächensynthese ist die Intensität der ersten π - π^* -Bande stark reduziert und eine zweite π - π^* -Bande, die für Azobenzole charakteristisch ist, hinzugekommen. Außerdem ist die für das Kation spezifische Bande bei 525 nm nicht mehr zu beobachten. Bei detaillierter Auswertung ergibt sich nach der Oberflächensynthese ein maximaler Kation-Anteil von 0.01 nm^{-2} . Die Reaktion ist nahezu quantitativ, der verbliebene Anteil an Edukt ist möglicherweise auf die Untergrundkorrektur zurückzuführen. Berechnet man die Belegungsdichte aus dem Extinktionskoeffizienten der Azobiphenyl-TATA-Lösung und den Intensitäten bzw. Flächen der Absorptionsbanden der Oberflächensynthese, so ergibt sich eine Belegung von 0.10 nm^{-2} . Bei diesem Wert ist der auf der Referenz nachgewiesene Azobenzolanteil bereits abgezogen. In Abbildung 96(a) kann bei der Referenz keine Absorption beobachtet werden, allerdings kann bei Betrachtung der Differenz-Spektren in Abbildung 96(b) eine geringe Oberflächenbelegung von 0.01 nm^{-2} errechnet werden. Die berechneten Oberflächenbelegungen für Azobiphenyl-TATA der *trans*-Konfiguration und der Differenz-Spektren nach Belichtung liefern übereinstimmende Resultate, was eine identische Schalteffizienz der Moleküle auf der Oberfläche sowie in Lösung belegt.

Vor der Oberflächensynthese betrug die Belegungsdichte der TATA-Monolage 0.18 nm^{-2} , nach der Oberflächensynthese kann nur noch eine Belegungsdichte von insgesamt 0.12 nm^{-2} nachgewiesen werden. Diese Differenz lässt sich einfach dadurch erklären, dass durch das Eintauchen der Monolage in die Reaktionslösung Moleküle abgespült wurden. Außerdem ist der Fehler dieser Methode aufgrund der Annahme, dass die Extinktionskoeffizienten in Lösung und auf der Oberfläche identisch sind, nur sehr schwer abzuschätzen. Bezieht man diese Tatsache nicht mit in die Fehlerermittlung ein, so wird der Fehler auf 0.1 nm^{-2} geschätzt. Somit könnte die Differenz in der Belegungsdichte vor und nach der Oberflächensynthese auch im Rahmen des möglichen Fehlers liegen.

Vergleicht man die UV/Vis-Spektren der direkt präparierten Azobiphenyl-TATA-Monolagen aus Kapitel 6.2 mit denen der Azobiphenyl-TATA-Monolage, die durch eine Oberflächensynthese erhalten wurde, so fällt auf, dass es ausschließlich über die Oberflächensynthese möglich ist, eine Adsorbatschicht aus reiner Azobiphenyl-TATA zu erhalten. Bei der direkten Präparation des Moleküls aus der Lösung wurde zusätzlich zu Azobiphenyl-TATA ein Anteil von knapp 40 % TATA-Kation beobachtet. Die Belegungsdichte an azobenzol-funktionalisierter TATA-

Plattform ist jedoch bisher bei der direkten Präparationsmethode mit 0.22 nm^{-2} höher als bei der Oberflächensynthese (0.10 nm^{-2}). Die Optimierung der TATA-Monolagen in Form von höheren Belegungsdichten und möglicherweise stabileren Adsorbatschichten könnte die Oberflächenbelegung nach der Oberflächensynthese maßgeblich steigern. Eine Option zur Verbesserung der Stabilität der Monolagen wären chemisorbierte TATA-Plattformen, wie z.B. PropanolTATA, die sich gegenüber Spülprozessen mit reinem Lösungsmittel deutlich stabiler verhalten (siehe Kapitel 6.2).

Bei den Oberflächensynthesen an den PropanolTATA-Monolagen wurden ebenfalls Reaktionszeiten und Konzentrationen von Kaliumhydroxid und vom Azobenzolderivat variiert. Die im Folgenden beschriebene Monolage der PropanolTATA wurde aus einer wässrigen Lösung präpariert. Um die Konzentration des physisorbierten Wassers zu verringern, wurde das Substrat mit absolutem Ethanol und Tetrahydrofuran gespült und anschließend im Vakuum für 15 min bei ungefähr 70°C erhitzt, bevor es in die Reaktionslösung gegeben wurde. Die detaillierte Synthesevorschrift ist in Kapitel 12.6.2 beschrieben.

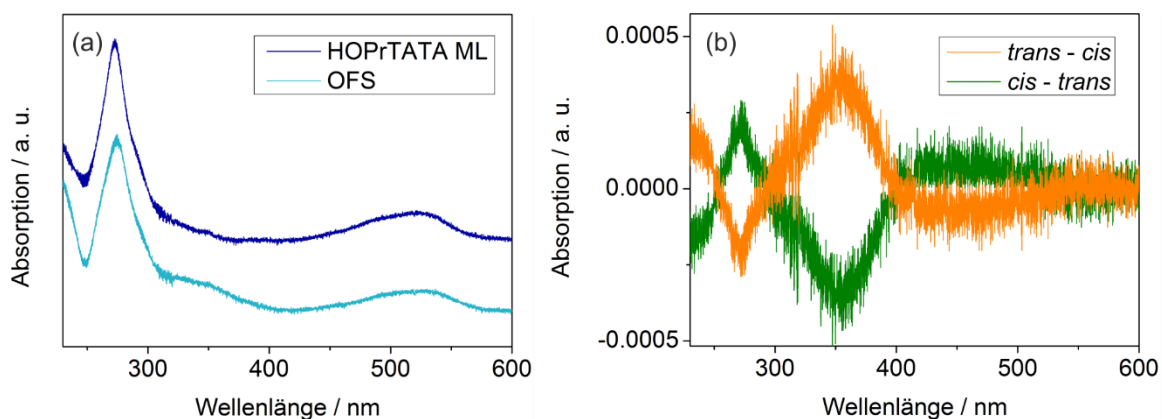


Abbildung 97: Gestaffelte UV Spektren einer PropanolTATA-Monolage präpariert aus Wasser (blau) und der Oberflächensynthese dieser PropanolTATA-Monolage mit zuvor durch Kaliumhydroxid entschütztem Azobiphenyl-TMS (a) und Differenz-Spektren der beleuchteten Oberflächen mit 450 und 365 nm (b).

In Abbildung 97 sind die UV/Vis-Spektren der Oberflächensynthese einer PropanolTATA-Monolage mit aktivierter Azobenzolalkinspezies dargestellt. Mehrere Syntheserversuche mit der Monolage, präpariert aus wässriger Lösung, sind gescheitert, der hier gezeigte Versuch war zumindest teilweise erfolgreich. Im

UV/Vis-Spektrum nach der Oberflächensynthese ist die für das Kation charakteristische π - π^* -Bande bei 525 nm noch vorhanden, allerdings kann bei 342 nm auch die azobenzolspezifische π - π^* -Bande beobachtet werden. Die Differenz-Spektren der belichteten Oberflächen zeigen ebenfalls das Vorhandensein von Azobenzol an. Die PropanolTATA-Monolage vor der Oberflächensynthese wies eine Oberflächenbelegung von 0.37 nm^{-2} auf, nach der Oberflächensynthese sind noch 0.26 nm^{-2} an kationischer Plattform vorhanden. Die Bedeckung mit Azobiphenyl-PropanolTATA kann nicht zuverlässig ermittelt werden, da das Zielmolekül nicht in Lösung synthetisiert wurde und keine Extinktionskoeffizienten einer Lösung vorliegen. Verwendet man eine weitere Annahme, nämlich identische Extinktionskoeffizienten von Azobiphenyl-TATA und Azobiphenyl-PropanolTATA, so kann die Oberflächenbelegung mit den Extinktionskoeffizienten von Azobiphenyl-TATA bestimmt werden. Allerdings stimmen die Wellenlängen der Maxima der verschiedenen π - π^* -Banden beider Moleküle nicht überein. Daher wird die weitere Annahme gemacht, dass die Lage der Banden ohne Form- oder Intensitätsunterschiede verschoben ist. Die Ergebnisse dieser Methode sind sehr kritisch zu betrachten. So erhält man aus den Differenz-Spektren (0.06 nm^{-2}) und der für Azobenzol charakteristischen π - π^* -Bande (0.12 nm^{-2}) unterschiedliche Belegungen. Bei allen vorherigen Messungen mit Azobiphenyl-TATA lieferten diese unterschiedlichen Auswertungsmethoden nahezu identische Ergebnisse. Letztendlich kann diese Oberflächensynthese nur über die Absorption der Kationen-Bande zuverlässig analysiert werden und diese ergibt nach der Synthese noch einen Kation-Anteil von 70 %. Dieser Wert bedeutet jedoch keinesfalls, dass 30 % der kationischen Monolage funktionalisiert wurden, denn auch bei dieser Methode wird ein Teil der Monolage durch die Reaktionsbedingungen heruntergewaschen. Wie auch schon bei der TATA-Monolage durchgeführt, wurden zur Beurteilung der Stabilität der Kationen auf der Oberfläche Monolagen vermessen, den Reaktionsbedingungen entsprechend der Oberflächensynthese, nur ohne Azobenzol, ausgesetzt und erneut vermessen. Von beiden UV/Vis-Spektren wurden die Belegungsdichten bestimmt und verglichen. Eine durchschnittliche Angabe darüber, wie hoch der abgespülte Anteil ist, ist jedoch nicht sinnvoll, da die Werte der verschiedenen Versuche stark schwanken (zwischen 10 und 35 %). Allerdings liegt dieser Bereich wesentlich niedriger als bei TATA-Monolagen, hier werden bis zu 60 % der Monolage durch

Eintauchen in die Reaktionslösung heruntergespült. Die Oberflächensynthese der aus Wasser präparierten Monolagen, verläuft nicht ansatzweise quantitativ, maximal 20 % der Monolage ließ sich auf diesem Wege mit einem Azobenzolderivat funktionalisieren. Durch die Präparation aus Wasser befinden sich auf der Oberfläche einige Multilagen physisorbiertes Wasser,^[193] wodurch die reaktive Azobenzolspezies direkt am Reaktionsort deaktiviert wird.

Aus diesem Grund wurde die Synthese mit Monolagen, die aus abs. Ethanol präpariert wurden, wiederholt. In Abbildung 98 sind die UV/Vis-Spektren dieser Oberflächensynthese gezeigt. Die Belegungsdichte dieser PropanolTATA-Monolage beträgt 0.08 nm^{-2} und ist somit wesentlich geringer als bei den Präparationen aus Wasser. Nach der Oberflächensynthese kann keine Absorption bei 525 nm nachgewiesen werden, somit werden alle Plattform-Moleküle, die noch auf der Oberfläche vorhanden sind, funktionalisiert sein. Die azobenzol-charakteristische Bande bei 316 nm ist deutlich zu erkennen. In den Differenz-Spektren kann das Isomerisierungsverhalten des Azobenzols nachgewiesen werden und die Referenz zeigt einen sehr geringen Anteil an coadsorbierter Azobenzolspezies.

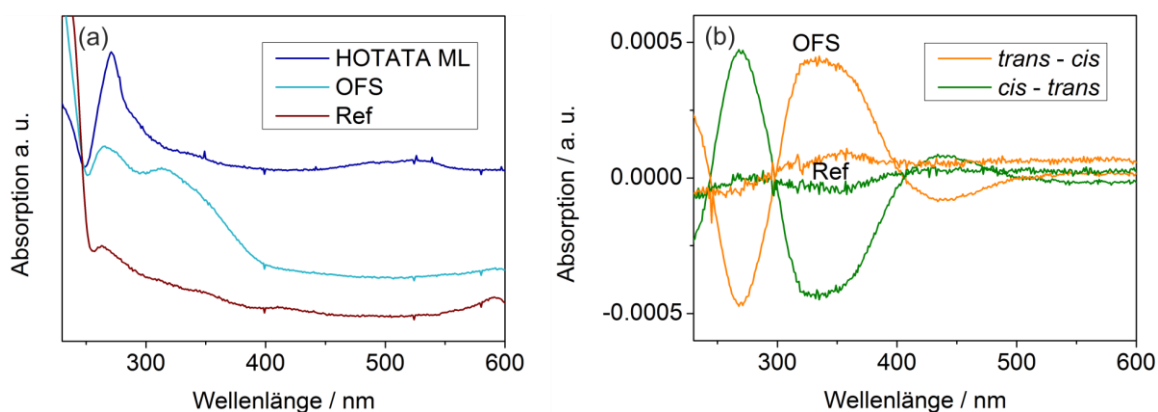


Abbildung 98: Gestaffelte UV-Spektren einer PropanolTATA-Monolage (blau) präpariert aus absolutem Ethanol, der Oberflächensynthese dieser PropanolTATA-Monolage mit zuvor durch Kaliumhydroxid entschütztem Azobiphenyl-TMS auf Quarz (türkis) und der Referenz (rot) (a) und Differenz-Spektren der beleuchteten Referenz und der Oberflächensynthese mit 450 und 365 nm (b).

Die Oberflächensynthese, bei denen PropanolTATA-Monolagen aus Ethanol präpariert wurden, verlaufen quantitativ, jedoch werden keine hohen Belegungsdichten bei dieser Art der Präparation erreicht.

Um die Ausgangsposition der Oberflächensynthese zu optimieren, müsste entweder die Belegungsdichte bei einer Präparation aus wasserfreien Lösungsmitteln erhöht werden, oder die aus Wasser präparierten Oberflächen müssten effektiver getrocknet werden. Um physisorbiertes Wasser vollständig von der Oberfläche zu entfernen, müssen Temperaturen bis zu 190 °C im Vakuum vorherrschen.^[193] Welche Auswirkungen solch hohe Temperaturen auf die PropanolTATA-Monolage haben, ist nicht direkt absehbar und muss im Vorfeld getestet werden. Idealerweise sollte außer der UV/Vis-Spektroskopie eine weitere Methode für die Charakterisierung verwendet werden, bei der es möglich ist, eine Aussage über die Intaktheit der Seitenketten zu treffen. In den UV/Vis-Spektren der OctylTATA und der PropanolTATA sind kaum Unterschiede zu erkennen. Somit würde es wahrscheinlich auch nur geringe bis keine Änderungen im Spektrum hervorrufen, wenn z.B. eine Seitenkette desorbiert und abgespalten wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Ausgangssituation für die Oberflächensynthese wäre die Wahl eines anderen Reagenzes zum Entschützen und Deprotonieren des Alkins, welches in hohen Konzentrationen eingesetzt werden kann, ohne dabei die Desorption der Monolage zu begünstigen. So würden vom Oberflächenwasser protonierte und somit desaktivierte Azobenzolspezies immer wieder deprotoniert und es läge eine ausreichend hohe Konzentration an reaktiver Azobenzolspezies in der Reaktionslösung vor. Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) oder andere fluorhaltige Basen sind zum Entschützen nicht geeignet, da sie ebenfalls eine Desorption der Monolage verursachen. Außerdem sollte die Base nicht UV/Vis-aktiv sein bzw. nicht coadsorbieren. Somit eignen sich wahrscheinlich nur anorganische Basen ohne Fluoranteil. Damit ist die Auswahl stark eingeschränkt und es wird auch hier eine Desorption der Monolage vermutet. Idealerweise sollten zukünftig Monolagen mit hoher Belegungsdichte durch Präparation aus polar aprotischen Lösungsmitteln erhalten werden. Die Notwendigkeit eines polaren Lösungsmittels wird durch die Löslichkeit der Plattform-Kationen bedingt. Aprotisch sollte es sein, damit keine Rückstände des Lösungsmittels auf der Quarzoberfläche verbleiben und durch Desaktivierung der reaktiven Azobenzol-Spezies die Oberflächensynthese unterbinden. Mögliche Lösungsmittel wären Acetonitril, Dimethylsulfoxid oder Aceton.

11 Zusammenfassung und Ausblick

11.1 Synthese und Modifikation verschiedener Triangulene

Teilziel dieser Arbeit war die Erweiterung des Plattform-Konzepts in Bezug auf verschiedene Modifikationen der Plattform selbst. Die in Abbildung 99 gezeigten TATA-Plattform-Kationen konnten erfolgreich synthetisiert werden.

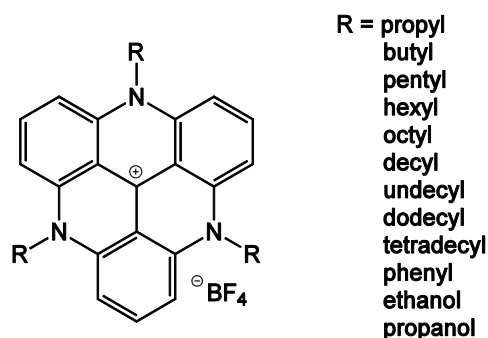


Abbildung 99: Synthetisierte TATA-Plattform-Kationen.

Viele unterschiedliche, bei der Synthese entstehende Nebenprodukte und das im Überschuss einzusetzende Amin erschweren die Isolierung der Zielmoleküle und setzen die Ausbeute herab. Außerdem sind für die herkömmliche Syntheseroute drastische Reaktionsbedingungen erforderlich und einige Seitenketten sind aufgrund einer zu schwachen Nucleophilie der entsprechenden Amine nicht realisierbar. Aus diesen Gründen wurde bereits eine alternative Syntheseroute über eine fluorsubstituierte Vorstufe entwickelt, welche im Rahmen dieser Arbeit optimiert werden sollte. Die bisher erzielten Ausbeuten der Synthese sind in Abbildung 100 in Klammern angegeben und konnten durch Variation der Reaktionsparameter und der Aufreinigung bedeutend gesteigert werden (blau). Allerdings stellte sich heraus, dass die alternative Syntheseroute einige Nachteile aufweist, wie beispielsweise die starke Elektrophilie des fluorhaltigen Kations. Eine Syntheseroute mit einem weniger stark elektrophilen Kation, beispielsweise mit Trifluormethoxy- anstatt Fluor-Funktionalisierungen könnte dafür eine mögliche Alternative darstellen.

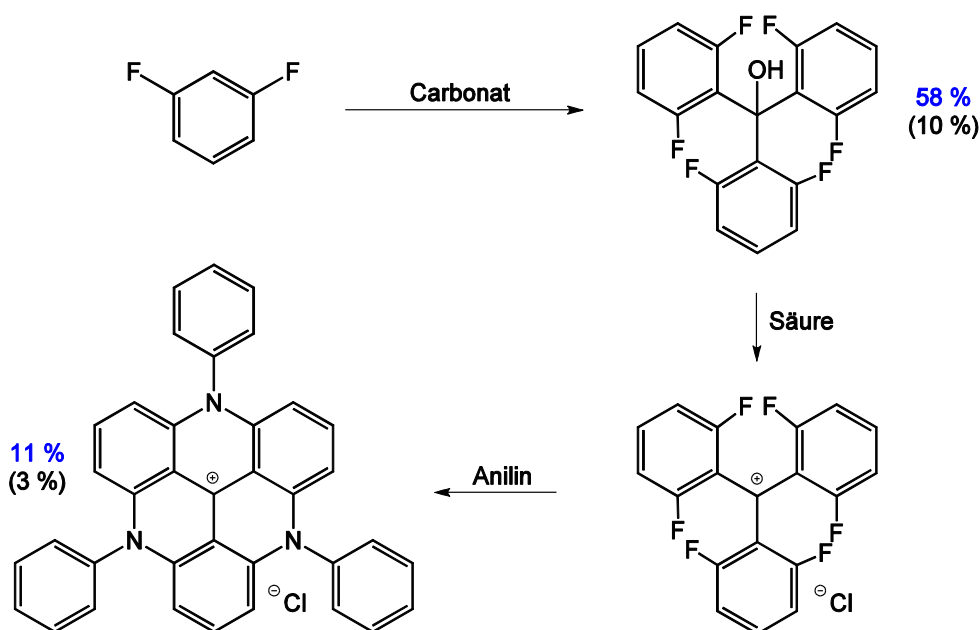


Abbildung 100: Alternative Syntheseroute zur Herstellung weiterer TATA-Plattform-Kationen. Die in blau angegebenen Ausbeuten konnten durch Optimierung der Synthese im Rahmen dieser Arbeit erreicht werden.

Durch die Synthese von Plattformen mit Sauerstoff oder Schwefel als verbrückende Atome oder größere Plattformen, bestehend aus mehreren TATA-Einheiten die kovalent miteinander verbrückt sind, sollten die Möglichkeiten zur Präparation von Oberflächen erweitert und die Eigenschaften auf der Oberfläche untersucht werden. In Abbildung 101 sind weitere Plattform-Moleküle gezeigt, die erfolgreich synthetisiert werden konnten. Die trioxatriangulierten Plattformen waren literaturbekannt und die Synthesen wurden im Rahmen dieser Arbeit optimiert. Die schwefelhaltige Plattform wurde über eine andere literaturbekannte, siebenstufige Syntheseroute erhalten. In Abbildung 101 rechts ist eine Vorstufe für eine sogenannte Superplattform gezeigt, die erfolgreich synthetisiert werden konnte. Es gelang jedoch trotz zahlreicher Versuche nicht, diese Vorstufe zu einer triangulierten Plattform zu schließen bzw. ein solches Molekül zu isolieren.

11 Zusammenfassung und Ausblick

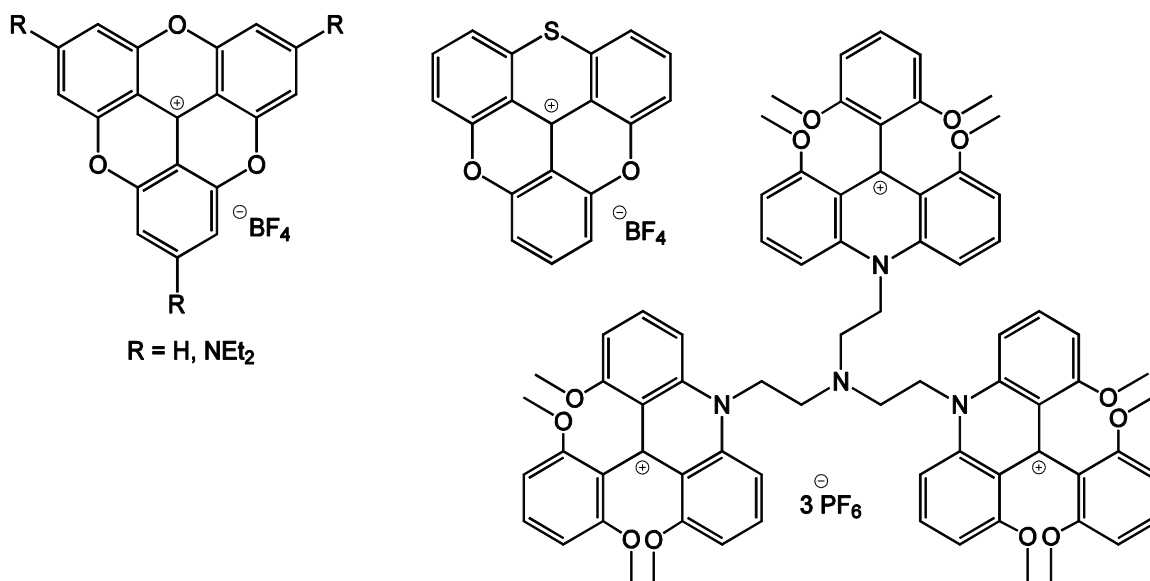


Abbildung 101: Weitere Kationen, die als Plattformen synthetisiert wurden.

Triazatriangulene sowie deren oxa-verbrückte Derivate bilden stabile Kationen, deren Ladung zwar delokalisiert ist, aber als reaktives Zentrum des Moleküls angesehen werden kann. In der 12c-Position sollten diese Moleküle weiter funktionalisiert werden. Für diverse Messungen der Moleküle auf Oberflächen sollte eine in 12c-Position methylfunktionalisierte Plattform synthetisiert werden, was in guten Ausbeuten gelang. Außerdem mussten die in Abbildung 102 rechts dargestellten Moleküle nach literaturbekannten Vorschriften erneut synthetisiert werden.

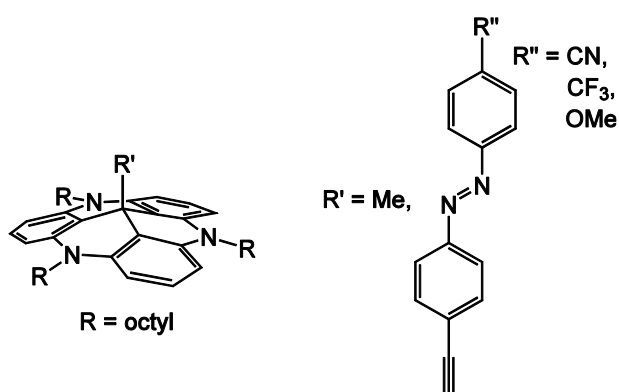


Abbildung 102: 12c-Funktionalisierte Triazatriangulene.

Auch die Trioxatriangulene sollten in 12c-Position funktionalisiert werden. Die in Abbildung 103 dargestellten Moleküle konnten auf unterschiedlichen Wegen erfolgreich synthetisiert werden. Dabei erfolgten die Synthesen der ersten drei

11 Zusammenfassung und Ausblick

Moleküle nach bekannten Vorschriften, welche aber noch optimiert werden konnten. Die letzten drei gezeigten Moleküle wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert. Die Schwierigkeit bei der Synthese der Moleküle war die mangelnde Stabilität der Produkte während der Isolierung. 12c-Funktionalisierte Trioxatriangulene sind vor allem in Lösung recht labil.

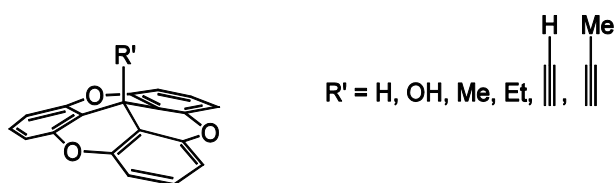


Abbildung 103: 12c-Funktionalisierte Trioxatriangulene.

Trioxatriangulene mit Diethylamino-Funktionalisierungen an den Phenylringen sollten ebenfalls an der 12c-Position erweitert werden. Die in Abbildung 104 gezeigten Plattformen konnten erfolgreich synthetisiert werden. Die UV/Vis-Spektren der neuen Verbindung in Lösung bei verschiedenen Belichtungen zeigen einen reversiblen Schaltprozess des Azobenzols und es konnte eine Halbwertszeit für die thermische Rückrelaxation von 1964 min ermittelt werden.

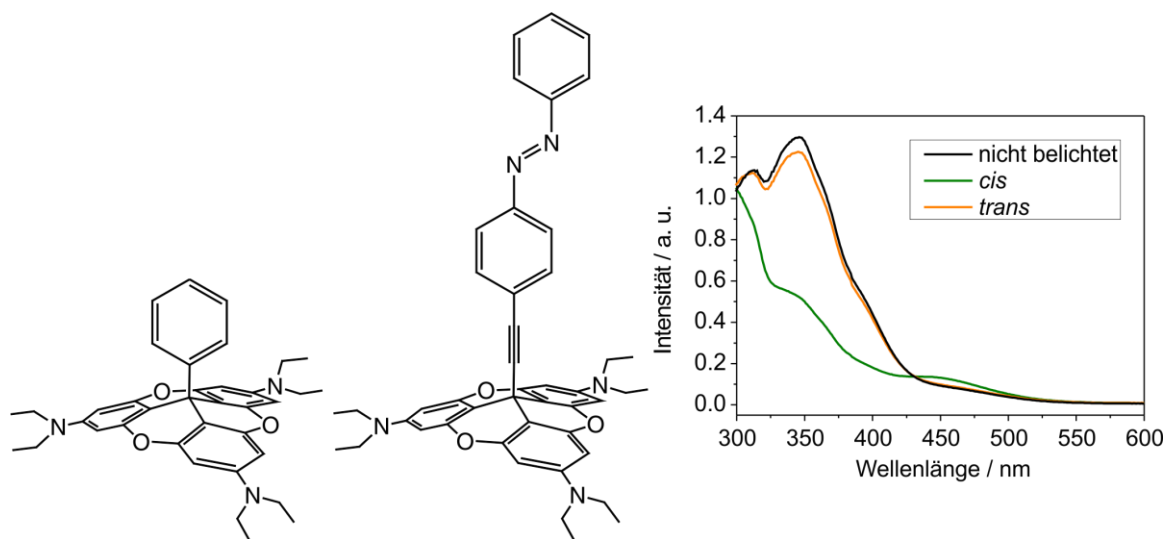


Abbildung 104: Synthetisierte 12c-funktionalisierte Tris(diethylamino)-Trioxatriangulene inkl. UV/Vis-Spektren der mit Azobenzol versehenen Plattform in Lösung.

11.2 Oberflächencharakterisierung

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die synthetisierten Moleküle auf Oberflächen zu charakterisieren. Hierzu wurden unterschiedliche Oberflächen, Präparations- und Messmethoden verwendet.

Die **UV/Vis-Spektroskopie** wurde an Adsorbatschichten auf dünnen Goldfilmen und auf Quarzoberflächen durchgeführt. Die Transmissionsmessungen an den Goldfilmen wurden unter Berücksichtigung der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche ausgewertet. Es konnten die Belegungsdichten, die effektiven Photoisomerisierungs-Querschnitte und die Halbwertszeiten der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung von Thiolen und von Triazatriangulenen mit Azobenzolen erhalten werden. Messungen des Plattform-Kations konnten jedoch nicht quantitativ ausgewertet werden, da die Intensität der Absorption mit der Zeit abnimmt und somit die Monolagen nicht stabil auf der Oberfläche vorliegen.

Plattform-Kationen auf Quarzoberflächen weisen eine ausreichend hohe Stabilität für UV/Vis-spektroskopische Messungen auf, sodass eine quantitative Auswertung durchgeführt werden konnte. Es konnten Belegungsdichten für verschiedene Kationen ermittelt werden. Außerdem wurde nachgewiesen, dass die Kationen auf der Quarzoberfläche wirklich kationisch vorliegen. Eine mit Azobenzol funktionalisierte Plattform konnte auf der Oberfläche belichtet und die *cis-trans*-Isomerisierung in den UV/Vis-Spektren beobachtet werden. Allerdings weisen die direkt präparierten Azobenzol-TATA-Moleküle auf Quarzoberflächen nicht nur das intakte Molekül auf und die Stabilität der Monolage ließ keine konkrete Angabe der Halbwertszeit für die thermischen Rückrelaxation zu.

Eine weitere Messmethode für azobenzol-funktionalisierte Plattformen auf Goldoberflächen ist die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (**IRRAS**). Für die IRRAS-Messungen wurde ein Plattform-Molekül mit einer Methoxy-Funktionalisierung in *para*-Position zum Azobenzol verwendet. Die C-O-Streckschwingung zwischen Phenylring des Azobenzols und der Methoxy-Gruppe verläuft somit senkrecht zur Oberfläche und konnte mittels IRRAS detektiert werden. Für das Molekül konnte eine Halbwertszeit von 42 s für die thermische Rückrelaxation auf einer Au(111)-Oberfläche ermittelt werden.

Mittels Rastertunnelmikroskopie (**STM**) konnten die lateralen Parameter der Moleküle auf der Goldoberfläche bestimmt werden. Unter Umgebungsbedingungen wurden aus Lösung präparierte Monolagen von TATA-Molekülen mit verschiedenen Seitenkettenlängen per STM untersucht. In Abbildung 105 sind die Gitterkonstanten und Überstrukturen der verschiedenen Monolagen aufgelistet.

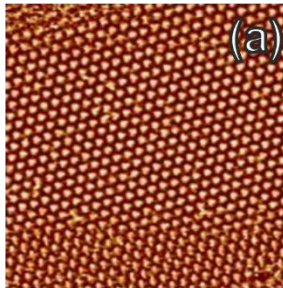
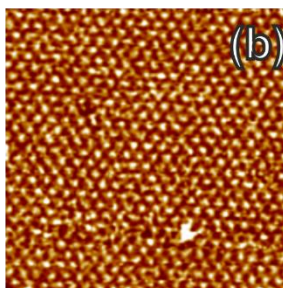
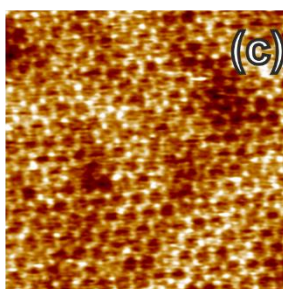
Molekül	Gitterkonstante / Å	Überstruktur		
PropylTATA	10.7 ± 0.4	(√13 x √13) R13.9°		
ButylTATA	12.5 ± 0.4	(√19 x √19) R23.4°		
PentylTATA	12.3 ± 0.4			
HexylTATA	12.3 ± 0.4			
OctylTATA	12.6 ± 0.5			
DecylTATA	12.6 ± 0.4			
UndecylTATA	12.5 ± 0.3	(√21 x √21) R10.9°		
	13.1 ± 0.3			
DodecylTATA	13.6 ± 0.5			
TetradecylTATA	13.5 ± 0.4	(5 x 5)		
	14.4 ± 0.5			
TOTA	11.9 ± 0.5	(√19 x √19) R23.4°		
Methyl-TOTA	12.8 ± 0.2			
DEATOTA	11.3 ± 0.3	(4 x 4)		
	19.7 ± 0.4	(√48 x √48) R30°		

Abbildung 105: Gitterkonstanten und Überstrukturen verschiedener Monolagen aus TATA- und TOTA-Plattformen auf Au(111)-Oberflächen und STM-Bilder (30 x 30 nm²) von (a) PentylTATA, (b) DodecylTATA und (c) DEATOTA-Plattform.

Die lateralen Abstände der Moleküle zueinander auf der Oberfläche steigen mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome in der Seitenkette. Eine Besonderheit stellen UndecylTATA- und TetradecylTATA-Monolagen dar, bei denen eine Koexistenz zweier Überstrukturen beobachtet werden kann. Weiterhin wurden Monolagen verschiedener TOTA-Moleküle mittels STM unter Umgebungsbedingung untersucht. TOTA- und Methyl-TOTA-Monolagen weisen keine Seitenketten auf, weshalb ähnliche oder kleinere laterale Abstände wie bei der PropylTATA zu erwarten wären. Jedoch wurden Gitterkonstanten gefunden, die

den Monolagen von Butyl- bis UndecylTATA ähneln. Daraus kann geschlossen werden, dass bei der Adsorption der TOTA-Moleküle mittels Flüssigpräparation in erster Linie die speziellen Adsorptionsplätze auf dem Goldgitter von Bedeutung sind und die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander in den Hintergrund treten. Bei Monolagen aus DEATOTA-Kationen konnten mehrere Überstrukturen beobachtet werden. Zum einen bildet auch dieses Molekül hexagonale Gitter aus, zum anderen wurde auch eine honigwabenartige Überstruktur (Abbildung 105c) gefunden.

Tieftemperatur-STM-Messungen im Ultrahochvakuum (UHV) sind messtechnisch bedeutend aufwendiger als STM-Messungen unter Umgebungsbedingungen, liefern aber deutlich besser aufgelöste elektronische Zustandsdichten der Oberfläche. 12c-Funktionalisierte DEATOTA-Moleküle wurden mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) präpariert und auf Au(111)-Oberflächen untersucht. Es stellte sich heraus, dass Phenyl-DEATOTA-Moleküle zu etwa 99 % und Azo-DEATOTA-Plattformen zu nur etwa 3 % intakt auf der Oberfläche vorliegen. Somit muss der Prozess der Adsorption vor allem bei der Azo-DEATOTA-Plattform für eine Spaltung der Moleküle verantwortlich sein. Auf der Oberfläche konnten DEATOTA-Fragmente, aber keine Azobenzol-Fragmente beobachtet werden. TOTA-Plattformen ohne Seitenketten sind für eine Präparation mittels ESI nicht geeignet, die Moleküle konnten nicht intakt detektiert werden. Diese Moleküle sublimieren und resublimieren jedoch intakt und können auf diese Art und Weise präpariert werden. In Abbildung 106 sind ausgewählte UHV-STM-Aufnahmen gezeigt.

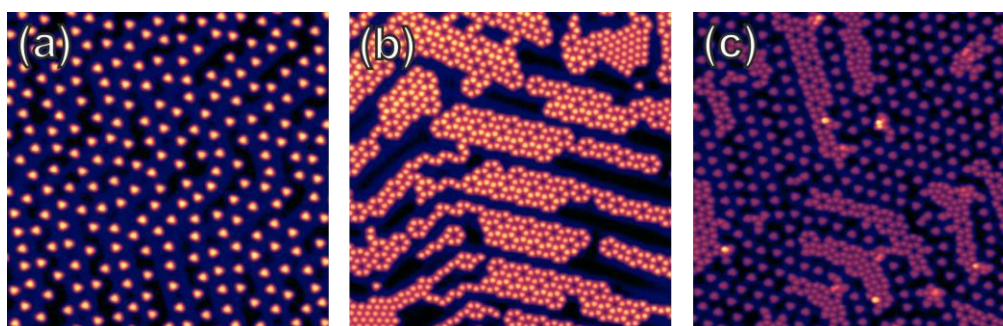


Abbildung 106: UHV-STM-Aufnahmen von (a) TOTA-, (b) Methyl-TOTA- und (c) Ethinyl-TOTA-Plattformen.

Die kationischen Plattformen scheinen sich auf der Oberfläche voneinander abzustößen (Abbildung 106a), während sich die 12c-funktionalisierten TOTA-Derivate zu Inseln zusammenlagern. Die Kationen und die Methyl- und Ethyl-TOTA-Plattformen liegen zu fast 100 % intakt auf Au(111)-Oberflächen vor. Andere 12c-funktionalisierte TOTA-Plattformen zerfallen zu einer oder mehreren TOTA-Spezies (Abbildung 106c). Des Weiteren gelang es bei der HO-TOTA- und der Ethyl-TOTA-Plattform, mithilfe der STM-Spitze Konformationsänderungen im Molekül zu bewirken. Dabei konnte reversibel geschaltet werden, welches Sauerstoffatom der Plattform mit einem Wasserstoffatom aus der 12c-Funktionalisierung wechselwirkt. Weiterhin wurden die Kontaktleitwerte der TOTA-Derivate auf der Goldoberfläche untersucht. Sie variieren über mehr als drei Größenordnungen. Den größten Kontaktleitwert weist eine schwefelhaltige Plattform (TDOTA) auf, welche mit $0.63 G_0$ einen höheren Leitwert als das C_{60} -Molekül besitzt.

Zur weiteren Charakterisierung der Adsorbatschichten auf verschiedenen Oberflächen wurden die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (**XPS**) und die Nahkanten-Röntgenabsorptions-Spektroskopie (**NEXAFS**) an einer Synchrotronstrahlenquelle durchgeführt. In Abbildung 107 sind die XP-Spektren einer TATA-Monolage (oben) und einer CF_3Azo -TATA-Monolage (unten) auf Au(111) gezeigt. Die quantitative Auswertung der atomaren Zusammensetzung und der einzelnen Spezies einer Atomsorte sind in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Bei der TATA-Monolage wird aus dem C 1s Spektrum deutlich, dass die Goldoberfläche die positive Ladung des Moleküls kompensiert. Rechnungen des Moleküls auf einem Goldcluster bestätigen das Vorhandensein gemeinsamer Molekülorbitale von TATA-Verbindung und Goldcluster. Auch das Fehlen des Fluorsignals des Tetrafluorborat-Gegenions bestätigt, dass das Kation auf der Oberfläche nicht weiter kationisch vorzuliegen scheint.

11 Zusammenfassung und Ausblick

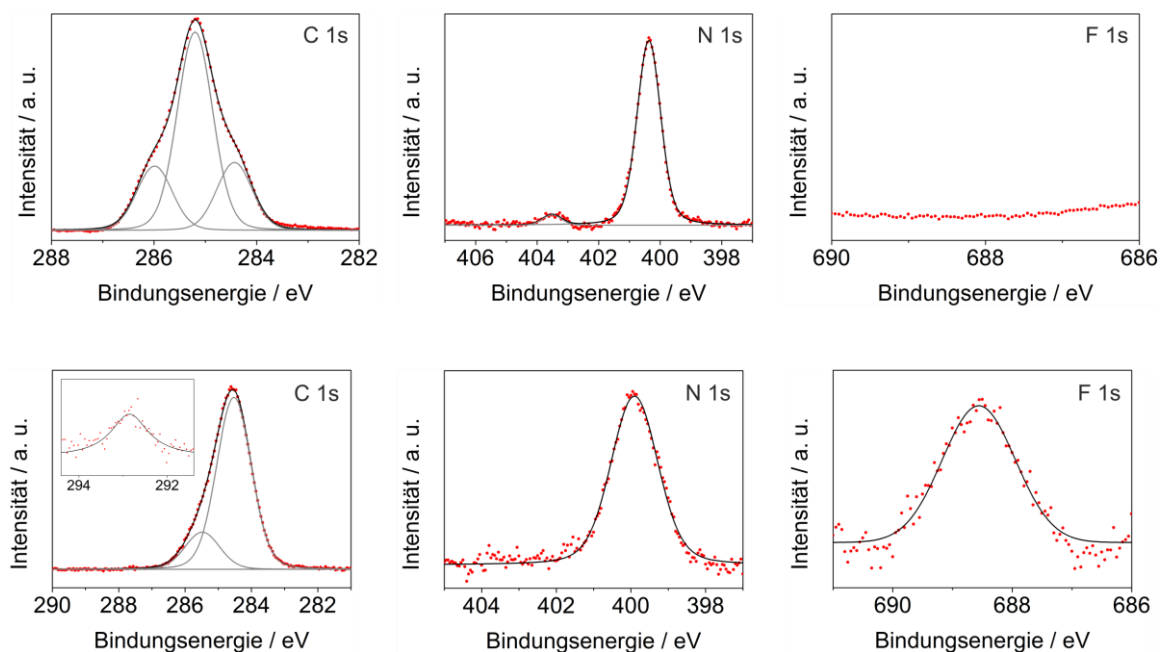


Abbildung 107: XP-Spektren einer TATA-Monolage (*oben*) und einer CF₃Azo-TATA-Monolage (*unten*) auf Au(111).

Die XP-Spektren der CF₃Azo-TATA-Monolage belegen, dass auch die funktionalisierten TATA-Derivate intakt auf der Goldoberfläche vorliegen. Markergruppen, wie in diesem Beispiel Trifluormethan, konnten eindeutig im C 1s und F 1s nachgewiesen werden. Winkelabhängige NEXAFS-Messungen lassen Aussagen über die Orientierung von Molekülen auf der Oberfläche zu. Die Kohlenstoff-NEXAFS-Spektren aller Plattform-Derivate sind jedoch durch die große Anzahl verschiedener Kohlenstoff-Spezies und die daraus resultierenden Überlagerungen der einzelnen Resonanzen wenig aussagekräftig in Bezug auf die Orientierung der Moleküle zur Oberfläche. Die Stickstoff-NEXAFS-Spektren beider Verbindungen sind in Abbildung 108 gezeigt. Diese belegen, dass die unfunktionalisierte Plattform nahezu planar auf der Oberfläche angeordnet ist. Die N-NEXAFS-Spektren der azobenzol-funktionalisierten TATA-Plattform, wie in Abbildung 108(b) gezeigt, zeigen ebenfalls eine nahezu planar angeordnete TATA-Plattform und weiterhin eine senkrecht zur Oberfläche angeordnete Azobenzol-Funktionalisierung.

11 Zusammenfassung und Ausblick

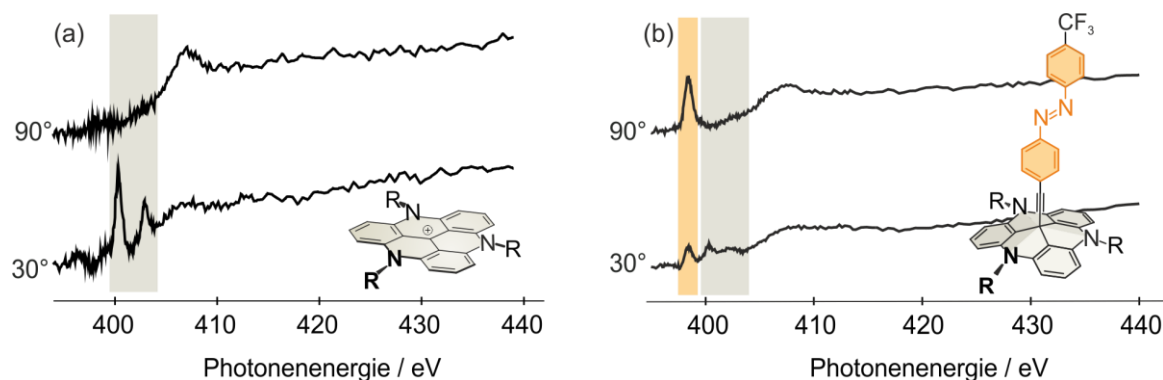


Abbildung 108: N-NEXAFS-Spektren mit einem Einfallswinkel von 30° und 90° von (a) einer TATA-Monolage und (b) einer CF₃Azo-TATA-Monolage auf Au(111)-Oberflächen (R = octyl).

XPS- und NEXAFS-Messungen wurden auch auf Siliziumoberflächen durchgeführt. Die XP-Spektren einer unfunktionalisierten und einer funktionalisierten TATA-Monolage sind in Abbildung 109 gezeigt. Die kationische TATA-Plattform liegt, wie im C 1s deutlich zu erkennen, auf Si(100) auch wirklich als Kation vor. Im F 1s Spektrum ist außerdem deutlich das Signal des Tetrafluorborat-Gegenions zu erkennen. Die Adsorbatschicht wechselwirkt somit nicht so stark mit der Siliziumoberfläche wie mit der Goldoberfläche.

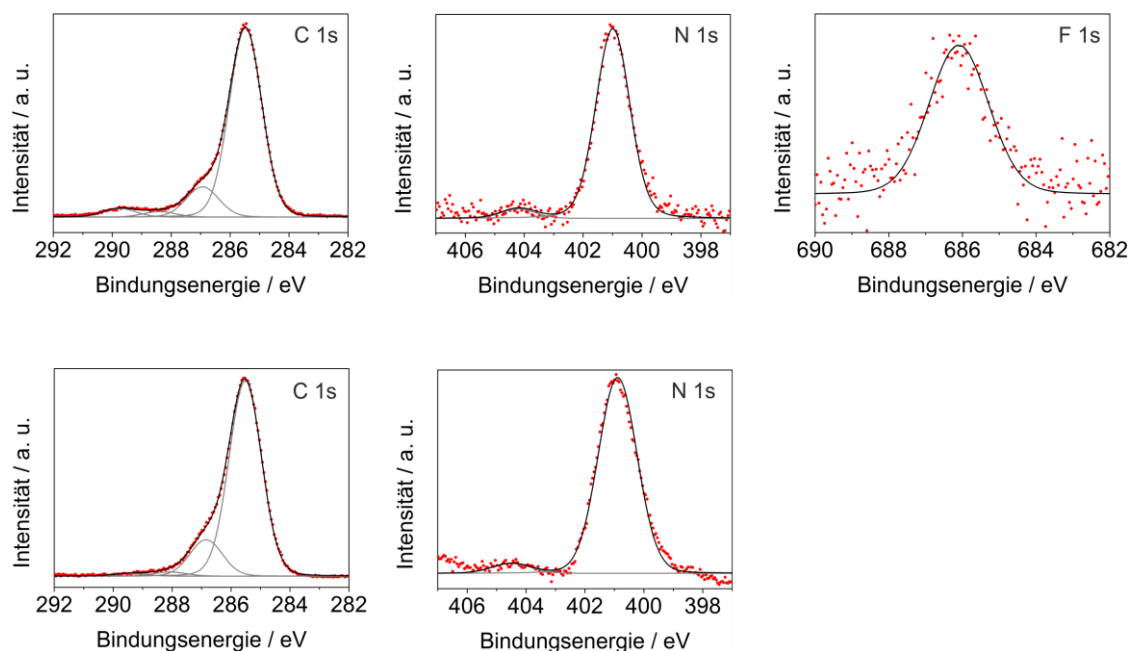


Abbildung 109: XP-Spektren einer TATA-Monolage (oben) und einer Azobiphenyl-TATA-Monolage (unten) auf Si(100).

Die azobenzol-funktionalisierten TATA-Plattformen erleiden im Laufe der Messungen einen Strahlenschaden und zerfallen zum kationischen TATA-Derivat. Die Stabilität der getesteten Moleküle reicht nicht aus, um vollständige Spektren zu erhalten. Die einzige 12c-funktionalisierte TATA-Plattform, die intakt detektiert werden konnte, war die Methyl-TATA-Plattform.

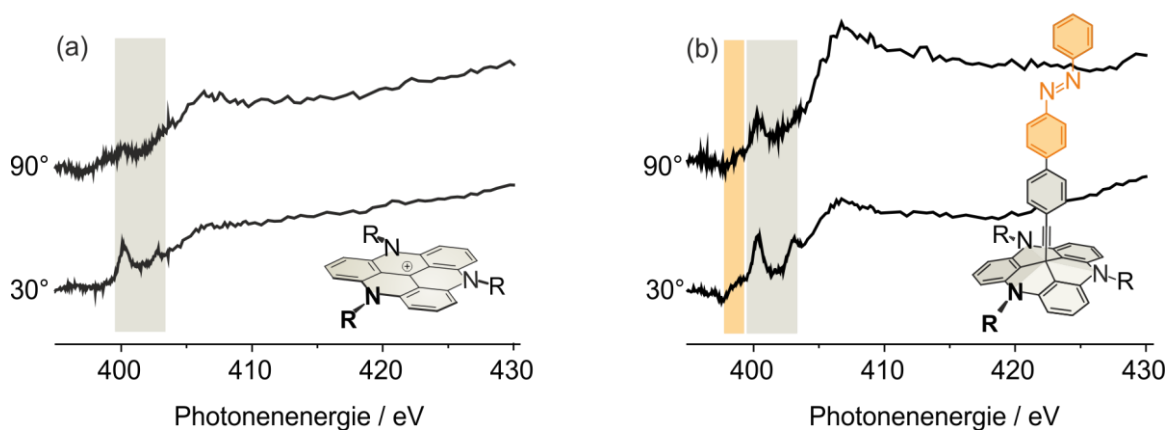


Abbildung 110: N-NEXAFS-Spektren mit einem Einfallswinkel von 30° und 90° von (a) einer TATA-Monolage und (b) einer Azobiphenyl-TATA-Monolage auf Si(100)-Oberflächen (R = octyl).

Stickstoff-NEXAFS-Spektren der Monolagen von TATA-Derivaten auf Siliziumoberflächen sind in Abbildung 110 dargestellt. Winkelabhängige Messungen der TATA-Monolage zeigen eine annähernd planare Orientierung, jedoch nicht so flach wie auf den Goldoberflächen. Die Messungen der Azobiphenyl-TATA-Monolage zeigen kein Signal des Azobenzols und bestätigen somit den aus den XPS-Ergebnissen interpretierten Strahlenschaden.

11.3 Oberflächensynthese

Oberflächensynthesen sind eine weitere, vielversprechende Möglichkeit zur Funktionalisierung von Oberflächen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Untersuchungen zu Synthesen auf Gold- und Quarzoberflächen durchgeführt.

Der Nachweis der Synthesen auf Goldoberflächen erfolgte mittels gap-mode SERS und IRRA-Spektroskopie. Die Synthesen wurden an TATA-Monolagen mit drei verschiedenen Reaktionspartnern durchgeführt (ethinyl-substituierte Azobenzole, lithiierte Azobenzole und Grignardverbindungen). Wie sich

herausstellte, sind Coadsorption der Azobenzolspezies und Desorption der TATA-Monolage unter den notwendigen Reaktionsbedingungen die größten Herausforderungen. Trotz zahlreicher Variationen der Reaktionsparameter konnte keine erfolgreiche Oberflächensynthese auf Goldoberflächen nachgewiesen werden. Es konnte bisher aber auch noch nicht zweifellos bestimmt werden, wie das Molekül exakt auf der Oberfläche vorliegt. Im Extremfall, bei einer vollständigen Kompensation der positiven Ladung des Moleküls durch die Goldoberfläche würde das reaktive Zentrum der Plattform eliminiert werden und es könnte keine Oberflächensynthese stattfinden.

Eine nicht-metallische Oberfläche kann diesen Effekt nicht hervorrufen und bietet somit gute Voraussetzungen für Oberflächensynthesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Oberflächensynthesen auf Quarz durchgeführt und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Wie auch auf Goldoberflächen stellen Coadsorption der Azobenzolspezies und Desorption der TATA-Monolage die größte Herausforderung dar. Hier konnte allerdings die Coadsorption durch geringe Azobenzol-Konzentrationen und geeignete Spülprozesse auf ein Minimum reduziert werden. Die Desorption der TATA-Monolage konnte durch geringe Kaliumhydroxid-Konzentration in der Reaktionslösung und möglichst kurze Reaktionszeiten minimiert werden. In Abbildung 111 ist die Oberflächensynthese von einer TATA-Monolage zu einer Azobiphenyl-TATA-Monolage dargestellt. Die bereits vermessene Oberfläche wurde in die Reaktionslösung getaucht und anschließend ausreichend gespült und wieder UV/Vis-spektroskopisch vermessen. Zur Überprüfung von Coadsorptionen wurde bei jedem Versuch eine weitere Quarzoberfläche ohne TATA-Monolage den gleichen Bedingungen ausgesetzt. In diesen Referenzmessungen konnte durch Optimierung der Spülprozesse und geringe Azobenzol-Konzentrationen nur eine sehr geringe Coadsorption des Azobenzols nachgewiesen werden. Mit einer Belegungsdichte von 0.01 nm^{-2} kann die Coadsorption hier vernachlässigt werden.

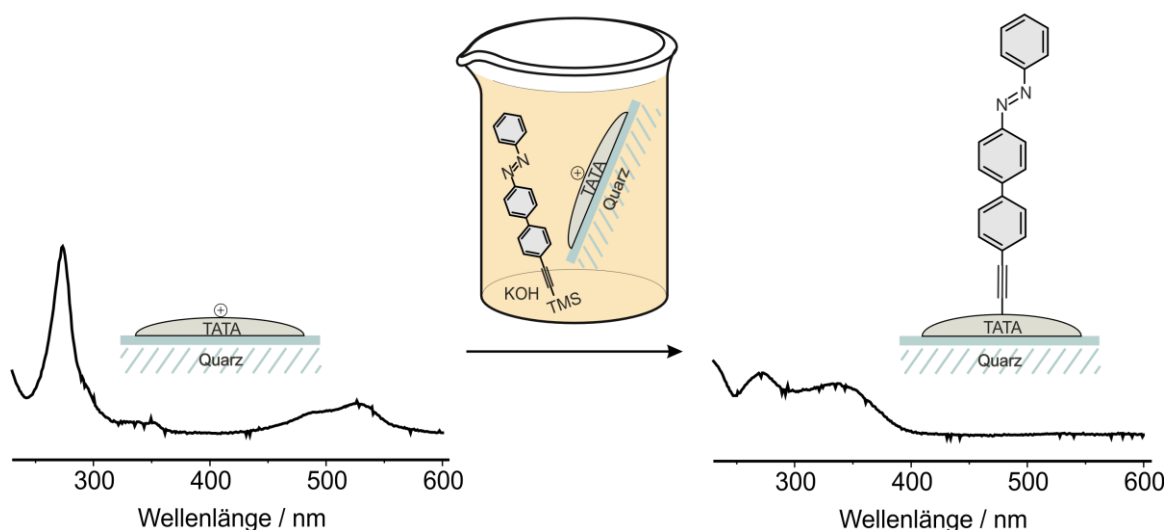


Abbildung 111: Schematische Darstellung der Oberflächensynthese von einer TATA-Monolage auf Quarz mit einem Azobiphenyl-Derivat in Lösung und die entsprechenden UV/Vis-Spektren der Oberfläche vor und nach der Oberflächensynthese.

Die Auswertung der UV/Vis-Spektren vor und nach der Oberflächensynthese belegen eine nahezu quantitative Umsetzung. Bei Belichtung der Oberfläche kann die *cis-trans*-Isomerisierung des Moleküls nachgewiesen werden. Aus den Differenzspektren von *cis*- und *trans*-Isomer können mithilfe entsprechender Spektren in Lösung die Belegungsdichten berechnet werden. Vergleicht man diese mit den reinen *trans*-Isomer-Daten, stimmen die Belegungsdichten überein und belegen somit eine quantitative Schalteffizienz des Moleküls auf der Oberfläche.

Die Belegungsdichte der Azo-TATA-Monolage nach der Oberflächensynthese ist niedriger als die Belegungsdichte der TATA-Monolage vor der Oberflächensynthese, was auf eine teilweise auftretende Desorption zurückgeführt werden kann. Um diese Desorptionseffekte weiter minimieren zu können, wurden Plattformen mit Propanol-Seitenketten (PropanolTATA) verwendet. Diese wurden zuerst ebenfalls physisorbiert und sollten dann unter Hitzeeinwirkung kovalente Bindungen zum Substrat ausbilden. Diese chemisorbierten Monolagen sollten wesentlich beständiger sein und das Problem der Desorption bei der Oberflächensynthese eliminieren. Allerdings stellte sich heraus, dass die PropanolTATA-Monolagen nur bei Präparation aus Wasser annehmbare Belegungsdichten erreichten. Oberflächensynthesen an diesen Adsorbatschichten verliefen jedoch nicht quantitativ oder scheiterten, vermutlich aufgrund des auf der Oberfläche verbleibenden Wassers. Oberflächensynthesen an PropanolTATA-Monolagen - präpariert aus Ethanol - lieferten wieder quantitative Syntheserfolge.

Allerdings konnten keine annehmbaren Belegungsdichten durch die Präparation aus Ethanol erreicht werden, weshalb die Ausgangsbedingungen für eine Oberflächensynthese denkbar schlecht war. Zur Verbesserung der Ausgangssituation für die Oberflächensynthese sollte zukünftig die Präparation der Monolagen aus polar aprotischen Lösungsmitteln optimiert werden. Außerdem wäre es von Vorteil andere Reagenzien zum Entschützen der Alkin-Spezies zu verwenden, die in ausreichender Konzentration eingesetzt werden können, ohne die Desorption des Systems zu begünstigen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Plattform-Konzept in allen geforderten Bereichen erweitert werden. Es gelang die Synthese und Funktionalisierung neuer Plattformen. Vorhandene und neu synthetisierte Plattformen konnten auf Gold- und Quarzoberflächen präpariert und mittels verschiedenster Analytikmethoden auf den Oberflächen untersucht werden. Dabei konnten die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen, das Schaltverhalten und die Orientierung auf der Oberfläche aufgeklärt werden. Des Weiteren gelangen Oberflächensynthesen an physi- und chemisorbierten Adsorbatschichten zur weiteren Funktionalisierung von Quarzoberflächen. Ausschließlich die neu entwickelte Oberflächensynthese ermöglichte die Präparation reiner Azobenzol-TATA-Monolagen auf Quarzoberflächen ohne TATA-Kationen-Anteil.

12 Experimenteller Teil

12.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Sigma-Aldrich, VWR und Merck erworben und wenn nicht anders beschrieben ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Lösungsmittel wurden bei Bedarf mit den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.^[194] Die Lösungsmittel für die Oberflächensynthese und -präparation wurden bei Fa. VWR mit Reinheitsgrad uvasol erworben.

12.2 Verwendete Oberflächen

Goldoberflächen

STM, XPS und NEXAFS wurde auf Au(111) Einkristallen, Fa. MaTeck gemessen. Die Kristalle sind einseitig poliert mit einer Rauhtiefe $< 0.03 \mu\text{m}$ und einer Orientierungsgenauigkeit von $< 0.4^\circ$.

Gap-mode SERS wurde auf $12 \times 12 \text{ mm}$ Arrandees aus Borsilikat-Glas mit einer Chromschicht (2.5 nm) und darüber liegender Goldschicht (250 nm) der Fa. Arrandee gemessen.

Für die IRRAS Messungen wurden Glassubstrate mit einer Titanschicht (5 nm) und darüber liegender Goldschicht (100 nm), Fa. EMF Corporation verwendet.

Quarzoberflächen

Es handelt sich dabei um Objektträger aus poliertem Glas (Rohmaterial: GE214), Fa. SemiQuarz GmbH.

Siliziumoberflächen

Für die XPS und NEXAFS Messungen wurden undotierte (CZ) Si(100) Wafer, Fa. Sievert Wafer verwendet. Sie sind $525 \mu\text{m}$ dick, einseitig poliert, weisen eine Orientierungsgenauigkeit von $< 0.5^\circ$ und einen Widerstand von $> 100 \Omega/\text{cm}$ auf.

12.3 Oberflächenpräparation

Alle Gefäße, die zur Präparation der Oberflächen verwendet wurden, wurden zuvor durch Einlegen in Caro'scher Säure (über Nacht) und anschließendes Auskochen in Milli-q Wasser (4 x 15 min) vom Arbeitskreis Magnussen (IEAP, Kiel) gereinigt. Zur Reinigung der Goldoberflächen wurden diese mit einer Butangasflamme behandelt. Die Einkristalle wurden etwa fünf Minuten getempert und die dünneren Goldfilme wurden maximal eine Minute mit der Butangasflamme gereinigt. Zur Präparation von Monolagen wurden die gereinigten Substrate in die entsprechenden Lösungen (0.1-1 mM) eingelegt. Funktionalisierte Plattformen wurden aus Toluol bei 80 °C und mit einer Einlegedauer von einer Stunde präpariert. Die reinen Plattformen wurden aus Ethanol oder Dichlormethan bei Raumtemperatur für 30 min präpariert. Für die Präparation auf den Goldoberflächen für die IRRAS Messungen stellte sich heraus, dass höhere Konzentrationen (~ 10 mM) und eine verlängerte Einlegedauer (1.5 - 2 h) bessere Ergebnisse lieferten. Alle Monolagen wurden nochmals bei der zur Präparation gewählten Temperatur in zuvor verwendetem, reinem Lösungsmittel für fünf bis zehn Minuten eingelegt.

Die Quarzoberflächen wurden von Nicolai Krekhehn (AK Magnussen, IEAP Kiel) durch Einlegen in heiße Caro'sche Säure und anschließendes Spülen mit Milli-q Wasser gereinigt. Anschließend wurden die Substrate 5 min mit einer Butangasflamme getempert. Die Oberflächen der reinen, kationischen Plattformen wurden durch Einlegen (24 h) in Lösungen bei Raumtemperatur aus Dichlormethan präpariert. Ausschließlich Plattformen mit Alkanolseitenketten wurden nach der Präparation für eine Stunde auf 200 °C geheizt. Anschließend wurden alle Oberflächen dreimal für 30 s in reinem Dichlormethan eingelegt. Funktionalisierte Plattformen wurden durch Einlegen (24 h) der Substrate in Lösungen aus Toluol bei Raumtemperatur präpariert. Anschließend wurde dreimal für 30 s mit reinem Toluol gespült.

12.4 Verwendete Analytik

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in einseitig geschlossenen Kapillaren mit einem Schmelzpunktgerät Melting Point B-540, Fa. Büchi gemessen und wurden unkorrigiert übernommen.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie wurde bei 300 K in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Referenziert wurde auf das jeweilige Lösungsmittelsignal. Die chemische Verschiebung wurde in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Bei der Auswertung der ^1H -NMR Spektren wurden für die Multiplizitäten folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quint. (Quintett), sext. (Sextett), sept. (Septett) und m (Multiplett). Bei der ^{13}C -NMR Auswertung wurden folgende Abkürzungen für das jeweilige Kohlenstoffatom verwendet: p (primär), s (sekundär), t (tertiär) und q (quartär). Zur eindeutigen Zuordnung wurden zweidimensionale Spektren (COSY, HSQC, HMBC) aufgenommen und ausgewertet. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten der Fa. Bruker aufgenommen:

DRX 500: ^1H -NMR (500.1 MHz), ^{19}F -NMR (470.6 MHz), ^{13}C -NMR (125.8 MHz)

AV 600: ^1H -NMR (600.1 MHz), ^{13}C -NMR (150.9 MHz)

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

EI/CI: MAT 8200 und MAT 8230, Fa. Finnigan

EI/FD: AccuTOF GCv 4G, Fa. JEOL

ESI: MarinerTM 5280, Fa. Applied Biosystems

MALDI-TOF: Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics

Die EI Spektren wurden bei 70 eV aufgenommen. Für die MALDI Messungen wurde 4-Chloro- α -cyanozimtsäure (Cl-CCA) oder Dithranol als Matrix verwendet.

IR Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer Spectrum 100, Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Wesentlicher Bestandteil ist das MKII Golden Gate Single Reflection ATR System, Fa. Specac. Für die Signalintensitäten wurden folgenden Abkürzungen verwendet: w (schwach), m (mittel), s (stark). Die Verschiebungen wurden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren in Lösung wurden mit dem Spektrometer Lambda 14, Fa. Perkin Elmer aufgenommen. Gemessen wurde im angegebenen Lösungsmittel in einer Quarzküvette mit einem Durchmesser von 10 mm.

Die UV/Vis-Spektren auf Oberflächen wurden von Nicolai Krekieln (AK Magnussen, IEAP Kiel) mit dem Spektrometer Cary 4000, Fa. Varian Inc. aufgenommen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Euro-EA 3000, Elemental Analyzer, Fa. Euro-Vector im Institut für anorganische Chemie Kiel gemessen. Es wurden die Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt und in Gewichtsprozent angegeben.

EDX

Für die energiedispersive Röntgenfluoreszenz wurde das Gerät XL30 ESEM, Fa. Philips verwendet. Es diente zur Bestimmung des Gegenions der TATA-Kationen.

gap-mode SERS

Die Probenvorbereitung für die gap-mode SERS Messungen erfolgte durch Einlegen (~ 48 h) der präparierten Oberflächen in ein Goldkolloid mit einer Partikelgröße von ungefähr 20 nm. Hergestellt wurde das Kolloid aus Tetrachlorgoldsäure und Natriumcitrat.^[195] Die Spektren wurden unter Umgebungsbedingungen mit einem Dilor XY-Raman Spektrometer, Fa. Horiba von Fr. Cornelissen (Institut für anorganische Chemie, Kiel) gemessen. Die Anregung erfolgte mit einem Ar/Kr Laser RM 2018, Fa. Spectra Physics mit einer Wellenlänge von 647.1 nm.

IRRAS/ PM-IRRAS

Die IRRAS Spektren wurden mit dem VERTEX 70 FT-IR Spektrometer, Fa. Bruker von Hanne Jacob (AK Tuczek, Institut für anorganische Chemie, Kiel) gemessen. Für die Polarisations-Modulation wurde das Spektrometer mit einem PMA 50 Modul, Fa. Bruker ausgestattet. Es wurde unter Stickstoffatmosphäre gemessen und ein SAM mit deuteriertem Hexadecanethiol auf Au(111) wurde als Hintergrund abgezogen.

STM

Unter Umgebungsbedingungen (AK Magnussen, IEAP, Kiel):

Als Spitze wurde ein geschnittener Platin-Iridium-Draht verwendet. Es wurde im constant current mode gemessen mit dem Gerät PicoPlus SPM, Fa. Agilent.

Unter UHV-Bedingungen (AK Berndt, IEAP, Kiel):

Es wurde ein eigens im AK Berndt gebautes STM verwendet, welches bei folgenden Bedingungen verwendet wird: 4.5 K und 10^{-9} Pa.

XPS/NEXAFS

XPS- und NEXAFS-Messungen wurden am Synchrotronring BESSY II in Berlin an der HE-SGM Beamline durchgeführt. $E/\Delta E$ der Beamline beträgt ~ 800 bei einer Auflösung im Bereich von 350-700 meV der verwendeten Photonenenergie im Bereich von 280-540 eV. Das eingestrahlte Licht weist eine Polarisation von 0.91 auf (bestimmt mit einer HOPG Probe).^[196] Die Polarisationsrichtung kann durch Rotation der Probe um die Polachse des Manipulators variiert werden. Die XPS-Messungen wurden mit einem Halbkugelanalysator R3000, Fa. VG Scienta durchgeführt. Für die NEXAFS-Messungen wurden ein Partial-Electron-Yield (PEY) Aufbau verwendet mit Gegenspannungen von -150 V (C K-Kante) und -250 V (N K-Kante). Weitere Details zu den Messungen und der Auswertung werden in Kapitel 9 beschrieben.

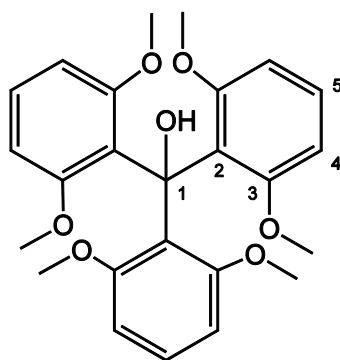
12.5 Synthesen in Lösung

Zur besseren Übersicht sind in diesem Kapitel alle durchgeführten Synthesen aufgelistet, auch wenn sie bereits in einer der Veröffentlichungen dieser halbkumulativen Arbeit erschienen sind. Bei den betreffenden Synthesen ist anfangs erwähnt, in welcher der Publikationen sie ebenfalls zu finden sind.

12.5.1 Synthese von TATA-Kationen

12.5.1.1 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)methanol^[38;47]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 13.2 mL (100 mmol) 1,3 Dimethoxybenzol in 100 mL abs. Diethylether vorgelegt und 400 μ L (2.65 mmol) *N,N,N,N*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und mit 40.0 mL (100 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Anschließend wurde 30 min bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt, 200 mL abs. Benzol und 7.28 g (34.0 mmol) Diphenylcarbonat zugegeben und 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen, mit Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene Feststoff wurde aus 1 L Diethylether umkristallisiert. Es wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. (11.2 g, 25.5 mmol, 76 %, Lit.:^[38] 85 %).



Smp.: 166 °C (Lit.:^[47] 163-165 °C).

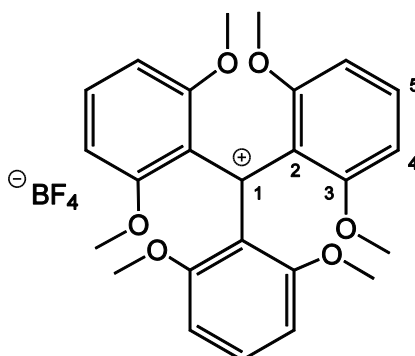
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.04 (t, *J* = 8.5 Hz, 3H, *H*-5), 6.80 (s, 1H, COH), 6.49 (d, *J* = 8.2 Hz, 6H, *H*-4), 3.50 (s, 18H, OCH₃) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 158.65 (q, C-3), 127.52 (q, C-2), 126.73 (t, C-5), 106.32 (t, C-4), 78.54 (t, C-1), 56.42 (p, OCH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 440 (10), 303 (26), 165 (100).

12.5.1.2 Synthese von Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)methylcarbenium-tetrafluorborat^[38;51]

8.75 g (19.9 mmol) Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)methanol wurden in 300 mL Ethanol gelöst und mit 4.50 mL (71.8 mmol) einer 50 %igen wässr. Tetrafluorborsäure versetzt. Anschließend wurden 500 mL Diethylether zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Ether gewaschen. Es wurde ein grün-schwarzer, kristalliner Feststoff erhalten (9.85 g, 19.3 mmol, 97 %, Lit.:^[38;51] 97 %).



Smp.: 189 °C (Lit.:^[38;51] k. A.).

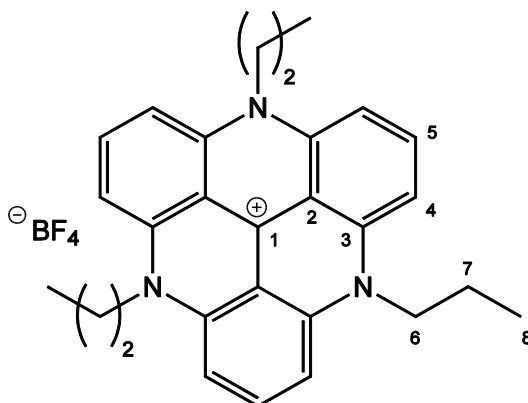
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.60 (t, J = 8.5 Hz, 3H, H -5), 6.54 (d, J = 8.5 Hz, 6H, H -4), 3.60 (s, 18H, OCH_3) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 182.62 (q, C-1), 163.74 (q, C-3), 143.12 (t, C-5), 126.41 (t, C-2), 106.04 (t, C-4), 57.42 (p, OCH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 423 (14), 151 (100), 137 (31).

12.5.1.3 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (PropylTATA)^[39;51]

2.00 g (3.92 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurden in 30 mL NMP gelöst und mit 10.4 g (85.2 mmol) Benzoessäure und 12.0 mL (146 mmol) *n*-Propylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 200 mL Eiswasser gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (772 mg, 1.56 mmol, 40 %, Lit.:^[39;51] 32, 39 %).



Smp.: 402 °C (Lit.:^[39;51] k.A.).

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 7.93 (t, J = 8.6 Hz, 3H, *H*-5), 7.10 (d, J = 8.6 Hz, 6H, *H*-4), 4.05 (t, J = 8.4 Hz, 6H, *H*-6), 1.80 (m, 6H, *H*-7), 1.13 (t, J = 7.4 Hz, 9H, *H*-8) ppm.

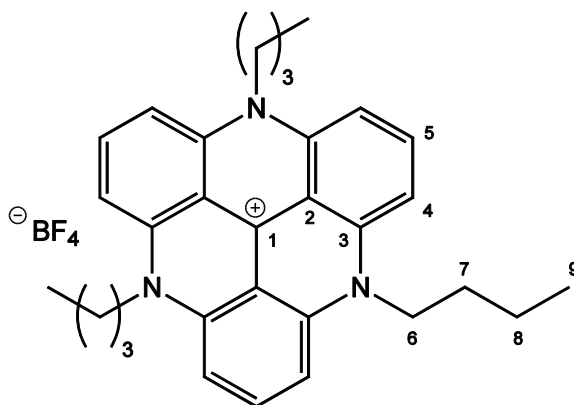
¹³C NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 141.09 (q, C-3), 140.77 (q, C-1), 138.56 (t, C-5), 111.04 (q, C-2), 106.04 (t, C-4), 50.00 (s, C-6), 18.98 (s, C-7), 11.02 (p, C-8) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 408.

12.5.1.4 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-butyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (ButylTATA)

Diese Synthese ist Bestandteil folgender Publikation: S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges, O. M. Magnussen, *Surface Science* **2015**, 632, 71-76.^[132]

2.00 g (3.92 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurden in 30 mL NMP gelöst und mit 10.4 g (85.2 mmol) Benzoessäure und 14.4 mL (146 mmol) *n*-Butylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 200 mL Eiswasser gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und zweimal aus Acetonitril und einmal aus Methanol umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (812 mg, 1.51 mmol, 39 %).



Smp.: 399 °C.

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 7.96 (t, J = 8.6 Hz, 3H, *H*-5), 7.14 (d, J = 8.6 Hz, 6H, *H*-4), 4.14 (t, J = 8.3 Hz, 6H, *H*-6), 1.79 (m, 6H, *H*-7), 1.60 (m, 6H, *H*-8), 1.07 (t, J = 7.4 Hz, 9H, *H*-9) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 141.32 (q, C-1), 141.15 (q, C-3), 138.53 (t, C-5), 111.19 (q, C-2), 105.96 (t, C-4), 48.50 (s, C-6), 27.43 (s, C-7), 20.50 (s, C-8), 13.98 (p, C-9) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 450.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3125 (w), 2956 (w), 2934 (w), 2870 (w), 1609 (s), 1533 (m), 1455 (m), 1335 (m), 1249 (m), 1177 (m), 1048 (s), 823 (m), 764 (s), 640 (w) cm⁻¹.

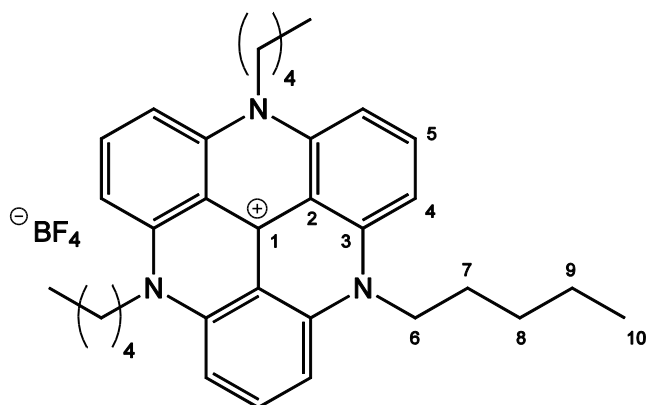
Elementaranalyse ($C_{31}H_{36}N_3BF_4$ calc.: C 69.28, H 6.75, N 7.82): C 68.49, H 6.71, N 7.53.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} (lg ϵ) = 525 (4.45), 488 (4.28), 353 (4.06), 341 (3.93), 276 (5.25) nm.

12.5.1.5 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-pentyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (PentylTATA)

Diese Synthese ist Bestandteil folgender Publikation: S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges, O. M. Magnussen, *Surface Science* **2015**, 632, 71-76.^[132]

2.00 g (3.92 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurden in 30 mL NMP gelöst und mit 10.4 g (85.2 mmol) Benzoesäure und 16.8 mL (146 mmol) *n*-Pentylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 200 mL Eiswasser gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (935 mg, 1.61 mmol, 41 %).



Smp.: 378 °C.

1H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ = 7.93 (t, J = 8.6 Hz, 3H, *H*-5), 7.08 (d, J = 8.6 Hz, 6H, *H*-4), 4.06 (t, J = 8.2 Hz, 6H, *H*-6), 1.77 (m, 6H, *H*-7), 1.54 (m, 6H, *H*-8), 1.48 (m, 6H, *H*-9), 0.98 (t, J = 7.2 Hz, 9H, *H*-10) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3CN): δ = 141.00 (q, C-3), 140.78 (q, C-1), 138.56 (t, C-5), 111.01 (q, C-2), 105.95 (t, C-4), 48.64 (s, C-6), 29.30 (s, C-8), 25.15 (s, C-7), 23.06 (s, C-9), 14.30 (p, C-10) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 492.

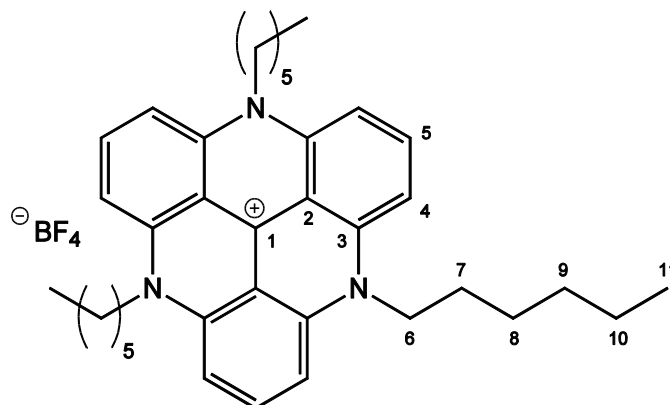
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3118 (w), 2955 (w), 2927 (w), 2859 (w), 1607 (s), 1533 (m), 1454 (m), 1335 (m), 1246 (m), 1174 (m), 1046 (s), 822 (m), 754 (s), 639 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{BF}_4$ calc.: C 70.47, H 7.30, N 7.25): C 70.64, H 7.38, N 7.19.

UV/Vis (DCM): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 525 (4.65), 488 (4.49), 353 (4.29), 341 (4.17), 276 (5.41) nm.

12.5.1.6 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-hexyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (HexylTATA)^[39;57]

2.00 g (3.92 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurden in 30 mL NMP gelöst und mit 10.4 g (85.2 mmol) Benzoesäure und 19.2 mL (146 mmol) *n*-Hexylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 200 mL Eiswasser gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (952 mg, 1.53 mmol, 39 %, Lit.:^[39;57] 13 %, 44 %).



Smp.: 344 °C (Lit.:^[57] 340 °C).

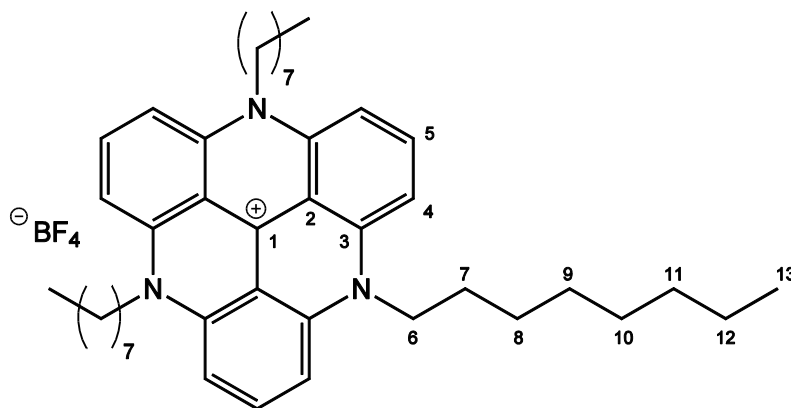
^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ = 7.94 (t, J = 8.5 Hz, 3H, H -5), 7.13 (d, J = 8.5 Hz, 6H, H -4), 4.12 (t, J = 7.7 Hz, 6H, H -6), 1.79 (m, 6H, H -7), 1.57 (m, 6H, H -8), 1.42 (m, 12H, H -9, H -10), 0.96 (t, J = 7.1 Hz, 9H, H -11) ppm.

^{13}C NMR (150.9 MHz, CD_3CN): δ = 141.14 (q, C-3), 140.02 (q, C-1), 138.55 (t, C-5), 111.17 (q, C-2), 105.97 (t, C-4), 48.71 (s, C-6), 32.14 (s, C-9), 26.87 (s, C-8), 25.43 (s, C-7), 23.34 (s, C-10), 14.27 (p, C-11) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 534.

12.5.1.7 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (OctylTATA)^[39;51]

2.00 g (3.92 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurden in 30 mL NMP gelöst und mit 25.0 mL (151 mmol) *n*-Octylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 200 mL Diethylether gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (1.52 g, 2.16 mmol, 55 %).



Smp.: 340 °C (Lit.:^[39;51] k.A.).

^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ = 7.92 (t, J = 8.5 Hz, 3H, H -5), 7.09 (d, J = 8.5 Hz, 6H, H -4), 4.08 (t, J = 7.9 Hz, 6H, H -6), 1.77 (quin., J = 6.7 Hz, 6H, H -7), 1.56 (quin., J = 7.6 Hz, 6H, H -8), 1.44 (quin., J = 7.6 Hz, 6H, H -9), 1.36 (m, 18H, H -10, H -11, H -12), 0.92 (t, J = 6.9 Hz, 9H, H -13) ppm.

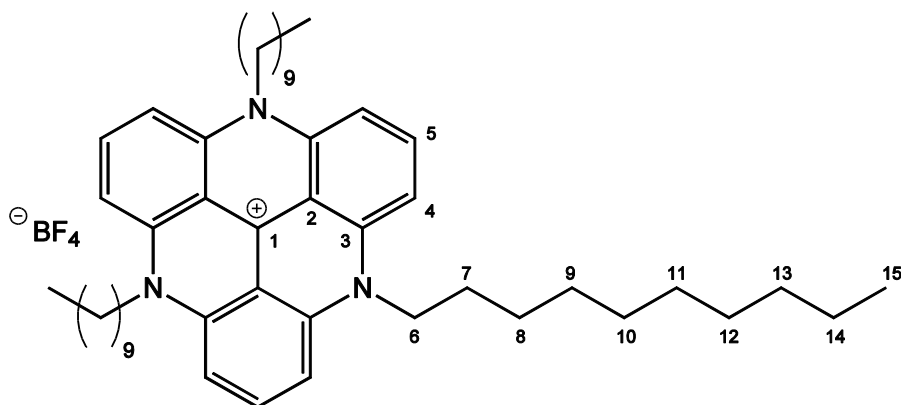
^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3CN): δ = 141.06 (q, C-3), 140.79 (q, C-1), 138.54 (t, C-5), 111.07 (q, C-2), 105.97 (t, C-4), 48.68 (s, C-6), 32.49 (s, C-11), 29.98 (s, C-10), 29.90 (s, C-9), 27.17 (s, C-8), 25.43 (s, C-7), 23.33 (s, C-12), 14.36 (p, C-13) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 618.

12.5.1.8 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-decyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (DecylTATA)

Diese Synthese ist Bestandteil folgender Publikation: S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges, O. M. Magnussen, *Surface Science* **2015**, 632, 71-76.^[132]

2.00 g (3.92 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurden in 30 mL NMP gelöst und mit 30.0 mL (150 mmol) *n*-Decylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 200 mL Diethylether gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (1.03 g, 1.30 mmol, 33 %).



Smp.: 357 °C.

12 Experimenteller Teil

^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ = 7.95 (t, J = 8.6 Hz, 3H, H -5), 7.15 (d, J = 8.6 Hz, 6H, H -4), 4.17 (t, J = 8.1 Hz, 6H, H -6), 1.82 (quin., J = 7.7 Hz, 6H, H -7), 1.56 (quin., J = 7.8 Hz, 6H, H -8), 1.44 (quin., J = 7.1 Hz, 6H, H -9), 1.32 (m, 30H, H -10, H -11, H -12, H -13, H -14), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 9H, H -15) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3CN): δ = 141.27 (q, C-3), 141.19 (q, C-1), 138.53 (t, C-5), 111.31 (q, C-2), 106.01 (t, C-4), 48.75 (s, C-6), 32.61 (s, C-13), 30.28 (s, C-12), 30.21 (s, C-11), 30.02 (s, C-10), 29.95 (s, C-9), 27.19 (s, C-8), 25.51 (s, C-7), 23.38 (s, C-14), 14.38 (p, C-15) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 702.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3124 (w), 2919 (m), 2851 (m), 1608 (s), 1534 (m), 1455 (m), 1335 (m), 1248 (m), 1172 (m), 1048 (s), 823 (m), 763 (s), 643 (w) cm^{-1} .

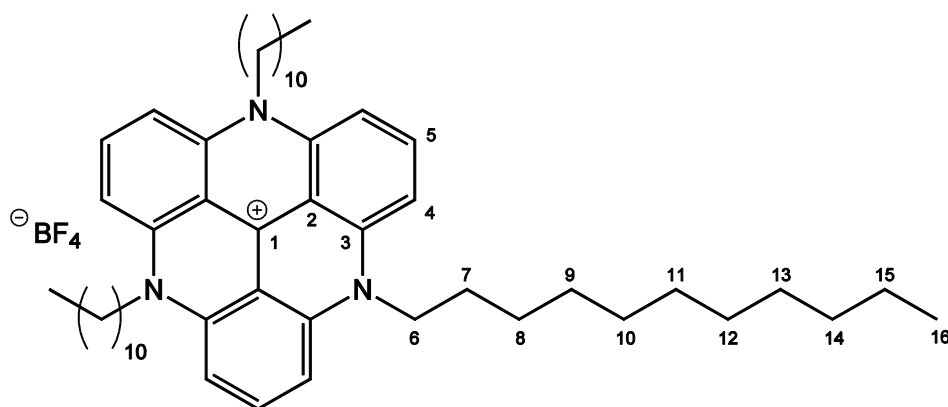
Elementaranalyse ($\text{C}_{49}\text{H}_{72}\text{N}_3\text{BF}_4$ calc.: C 74.50, H 9.19, N 5.32): C 74.20, H 9.78, N 5.34.

UV/Vis (DCM): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 525 (4.37), 488 (4.19), 353 (3.91), 341 (3.75), 276 (5.17) nm.

12.5.1.9 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-undecyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (UndecylTATA)

Diese Synthese ist Bestandteil folgender Publikation: S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges, O. M. Magnussen, *Surface Science* **2015**, 632, 71-76.^[132]

1.00 g (1.96 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurde in 20 mL NMP gelöst und mit 12.7 mL (58.9 mmol) *n*-Undecylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 200 mL Diethylether gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (209 mg, 251 μmol , 13 %).



Smp.: 361 °C.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.05 (t, J = 8.5 Hz, 3H, H -5), 7.15 (d, J = 8.5 Hz, 6H, H -4), 4.28 (t, J = 8.3 Hz, 6H, H -6), 1.88 (m, 6H, H -7), 1.62 (m, 12H, H -8, H -9), 1.44 (m, 6H, H -10), 1.31 (m, 30H, H -11, H -12, H -13, H -14, H -15), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 9H, H -16) ppm.

^{13}C NMR (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 140.38 (q, C-3), 140.12 (q, C-1), 138.08 (t, C-5), 111.43 (q, C-2), 105.04 (t, C-4), 48.08 (s, C-6), 31.88 (s, C-14), 29.72 (s, C-13), 29.56 (s, C-12), 29.51 (s, C-11), 29.41 (s, C-10), 29.31 (s, C-9), 26.72 (s, C-8), 25.01 (s, C-7), 22.68 (s, C-15), 14.11 (p, C-16) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 745.

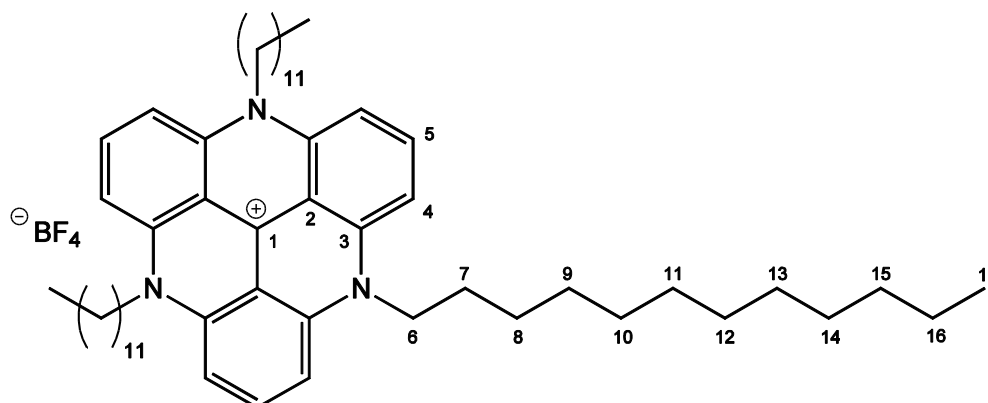
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3114 (w), 2918 (s), 2850 (m), 1609 (s), 1534 (m), 1455 (m), 1335 (m), 1248 (m), 1172 (m), 1049 (s), 823 (m), 763 (s), 639 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{N}_3\text{BF}_4$ calc.: C 75.07, H 9.45, N 5.05): C 75.45, H 9.44, N 5.33.

UV/Vis (DCM): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 525 (4.25), 488 (4.08), 353 (3.86), 341 (3.73), 276 (5.05) nm.

12.5.1.10 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-dodecyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (DodecylTATA)^[38]

2.00 g (3.92 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurden in 10 mL NMP gelöst und mit 30.7 mL (186 mmol) *n*-Dodecylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 200 mL Diethylether gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und dreimal aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (358 mg, 409 μ mol, 10 %, Lit.:^[38] 4 %).



Smp.: 383 °C (Lit.:^[38] k.A.).

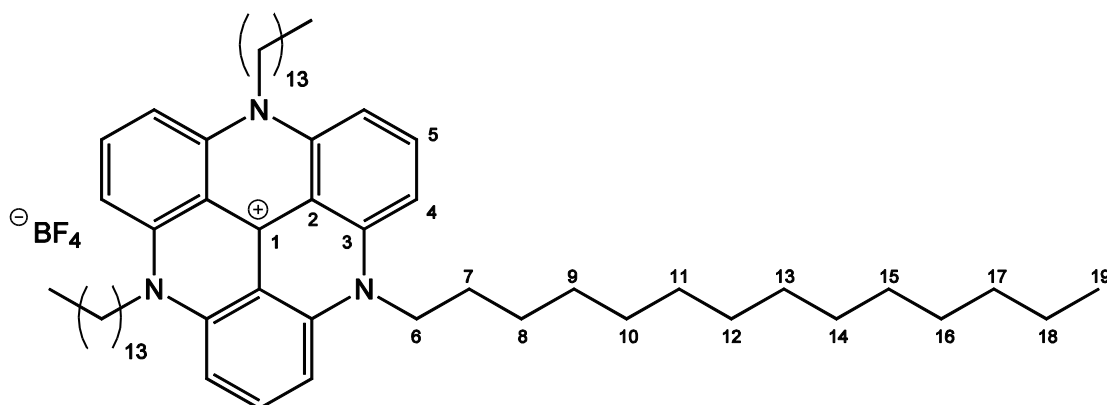
¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.05 (t, J = 8.6 Hz, 3H, *H*-5), 7.19 (d, J = 8.7 Hz, 6H, *H*-4), 4.34 (t, J = 8.4 Hz, 6H, *H*-6), 1.96 (quint., J = 2.0 Hz, 6H, *H*-7), 1.62 (quint., J = 1.6 Hz, 6H, *H*-8), 1.55 (m, 6H, *H*-9), 1.48 (quint., J = 1.5 Hz, 6H, *H*-10), 1.38 (m, 36H, *H*-11, *H*-12, *H*-13, *H*-14, *H*-15, *H*-16), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 9H, *H*-17) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 141.05 (q, C-3), 140.83 (q, C-1), 138.22 (t, C-5), 111.16 (q, C-2), 105.38 (t, C-4), 48.75 (s, C-6), 32.34 (s, C-15), 30.05 (s, C-14), 30.04 (s, C-13), 30.00 (s, C-12), 29.98 (s, C-11), 29.78 (s, C-10), 29.76 (s, C-9), 27.16 (s, C-8), 25.33 (s, C-7), 23.11 (s, C-16), 14.29 (p, C-17) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 787.

12.5.1.11 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-tetradecyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (TetradecylTATA)

1.00 g (1.96 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurde in 30 mL NMP gelöst und mit 8.00 g (37.4 mmol) *n*-Tetradecylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 62 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 800 mL wässr. Kaliumtetrafluorborat-Lösung gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Der Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen und der farblose Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde dreimal mit je 300 mL Tetrafluorborsäure-Wasser Gemisch gewaschen und anschließend die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit Diethylether an Kieselgel gereinigt. Es wurde ein roter Feststoff erhalten, der im Verhältnis von 1:2 *n*-Tetradecylamin-Verunreinigungen aufweist. (insg. 15 mg; 10.4 mg, 10.8 µmol, 0.6 %).

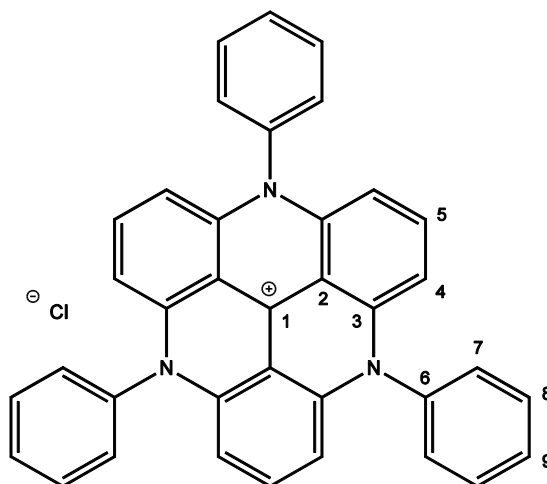


^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.05 (t, J = 8.6 Hz, 3H, H -5), 7.17 (d, J = 8.8 Hz, 6H, H -4), 4.32 (t, J = 8.2 Hz, 6H, H -6), 1.91 (m, 6H, H -7), 1.59 (m, 6H, H -8), 1.46 (m, 6H, H -9), 1.33 (m, 54H, H -10, H -11, H -12, H -13, H -14, H -15, H -16, H -17, H -18), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 9H, H -19) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 870.

12.5.1.12 Synthese von 4,8,12-Triphenyl-4,8,12-triazatrianguleniumchlorid (PhenylTATA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 300 mg (815 μmol) Tris(2,6-difluorphenyl)-methanol in 7 mL Trifluorethanol gelöst und mit 800 μL (800 μmol) Antimonpentachloridlösung (1 M in Dichlormethan) versetzt. Nach 5 min rühren bei Raumtemperatur wurden der roten Reaktionsmischung 10.0 mL (110 mmol) Anilin zugesetzt und eine Mikrowellenreaktion durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur 1 h bei 180 °C konstant gehalten. Variable Parameter waren Leistung und Druck, die die maximal festgelegten Werte von 200 W und 20 bar nicht überschritten. Aus der grünen Reaktionsmischung wurde Trifluorethanol i. Vak. entfernt und weitere 5 mL (55.0 mmol) Anilin zugegeben. Eine weitere Mikrowellenreaktion wurde für 30 min bei 215 °C durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 mL Kaliumtetrafluorboratlösung gegeben und mit Tetrafluorborsäure versetzt. Das Produkt wurde mit Dichlormethan aus der wässr. Phase extrahiert und die org. Phase fünfmal mit verd. Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Dichlormethan an neutralem Aluminiumoxid gereinigt. Es wurde ein roter Feststoff erhalten (47.6 mg, 87.2 μmol , 11 %, Lit.:^[38] 3 %).



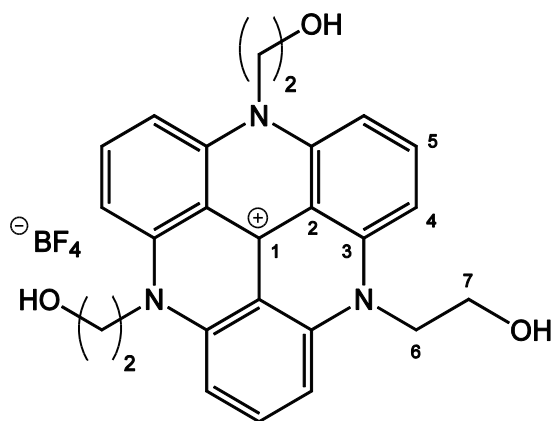
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (t, J = 7.5 Hz, 6H, *H*-8), 7.74 (t, J = 7.5 Hz, 3H, *H*-9), 7.60 (t, J = 8.3 Hz, 3H, *H*-5), 7.43 (d, J = 7.6 Hz, 6H, *H*-7), 6.40 (d, J = 8.4 Hz, 6H, *H*-4) ppm.

^{13}C NMR (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 142.30 (q, C-1), 141.90 (q, C-3), 137.51 (q, C-6), 137.42 (t, C-5), 132.39 (t, C-8), 130.82 (t, C-9), 128.71 (t, C-7), 110.19 (q, C-2), 107.42 (t, C-4) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 510.

12.5.1.13 Synthese von 4,8,12-Tris(2-hydroxyethyl)-4,8,12-triaza-trianguleniumtetrafluorborat (EthanolTATA)

1.00 g (1.96 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurde in 10 mL NMP gelöst und mit 15.0 mL (240 mmol) 2-Aminoethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 100 mL Eiswasser gegeben. Die wässr. Phase wurde mit je zweimal 100 mL Diethylether und Dichlormethan gewaschen und die Phasen getrennt. Das Lösungsmittel der wässr. Phase wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand einmal aus Methanol und zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (286 mg, 570 μmol , 29 %, Lit.:^[57] 41 %).



Smp.: 352 °C (Lit.:^[57] 320 °C).

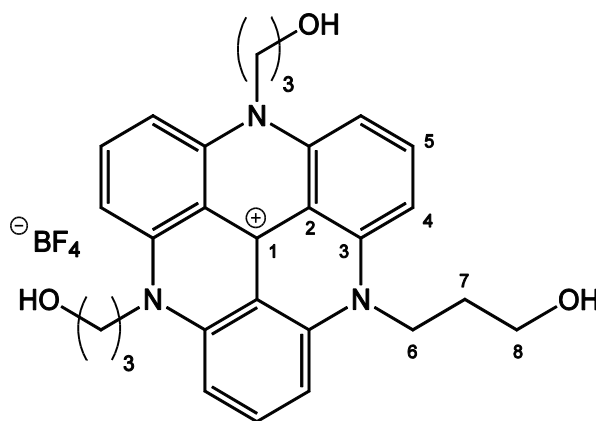
^1H NMR (500 MHz, CD_3CN): δ = 8.01 (t, J = 8.6 Hz, 3H, H -5), 7.40 (d, J = 8.6 Hz, 6H, H -4), 4.54 (t, J = 6.0 Hz, 6H, H -6), 4.07 (t, J = 5.9 Hz, 6H, H -7) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_3CN): δ = 142.38 (q, C-3), 139.06 (q, C-1), 138.62 (t, C-5), 111.74 (q, C-2), 106.98 (t, C-4), 58.80 (s, C-6), 50.67 (s, C-7) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 414.

12.5.1.14 Synthese von 4,8,12-Tris(3-hydroxypropyl)-4,8,12-triaza-trianguleniumtetrafluorborat (PropanolTATA)^[38]

2.00 g (3.92 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurden in 20 mL NMP gelöst und mit 20.0 mL (264 mmol) 3-Aminopropanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 200 mL Eiswasser gegeben. Die wässr. Phase wurde mit je zweimal 100 mL Diethylether und Dichlormethan gewaschen und die Phasen getrennt. Das Lösungsmittel der wässr. Phase wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal aus Methanol und einmal aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (411 mg, 756 μ mol, 20 %, Lit.:^[38] 27 %).



Smp.: > 400 °C (Lit.:^[38] k.A.).

¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ = 8.07 (t, J = 8.5 Hz, 3H, *H*-5), 7.39 (d, J = 8.6 Hz, 6H, *H*-4), 4.44 (t, J = 7.5 Hz, 6H, *H*-6), 3.87 (t, J = 5.5 Hz, 6H, *H*-8), 2.10 (m, 6H, *H*-7) ppm.

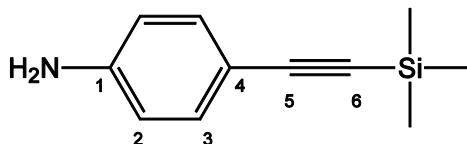
¹³C NMR (125.8 MHz, CD₃OD): δ = 141.75 (q, C-3), 140.51 (q, C-1), 138.99 (t, C-5), 111.61 (q, C-2), 106.31 (t, C-4), 59.84 (s, C-8), 46.22 (s, C-6), 28.88 (s, C-7) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 456.

12.5.2 Synthese von Azobenzolen

12.5.2.1 4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]anilin^[38;120]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 12.4 g (56.6 mmol) 4-Iodanilin in 200 mL abs. Triethylamin gelöst und mit 820 mg (1.17 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid, 228 mg (1.20 mmol) Kupfer(I)iodid und 8.87 mL (62.3 mmol) Trimethylsilylacetylen versetzt und 3 h bei 40 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit viel Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde mit Dichlormethan über Aluminiumoxid (neutral) filtriert und aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten (6.41 g, 33.9 mmol, 60 %, Lit.:^[120] 83 %).



Smp.: 91 °C (Lit.:^[120] 95-96 °C).

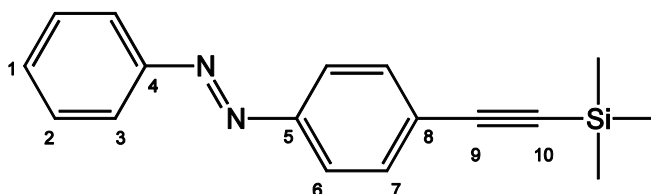
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H -3), 6.58 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H -2), 4.03 (s, 2H, NH_2), 0.24 (s, 9H, CH_3) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 146.77 (q, C-1), 139.84 (t, C-3), 114.51 (t, C-2), 112.50 (q, C-4), 106.00 (q, C-5), 91.37 (q, C-6), 0.13 (p, CH_3) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 174 (100), 189 (41).

12.5.2.2 (*E*)-1-Phenyl-2-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}diazan^[39]

3.78 g (20.0 mmol) Nitrosobenzol wurden in 80 mL Eisessig gelöst, mit 2.14 g (20.0 mmol) Trimethylsilylethynylanilin versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten (3.11 g, 11.2 mmol, 56 %, Lit.:^[39] 60 %).



Smp.: 82 °C (Lit.:^[140] 83 °C).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (d, J = 6.9 Hz, 2H, *H*-3), 7.87 (d, J = 8.7 Hz, 2H, *H*-6), 7.61 (d, J = 8.7 Hz, 2H, *H*-7), 7.51 (m, 3H, *H*-1, *H*-2), 0.29 (s, 9H, CH₃) ppm.

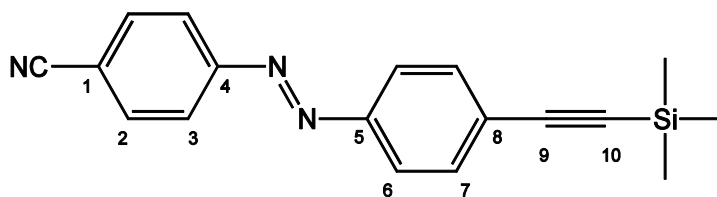
¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.63 (q, C-4), 151.90 (q, C-5), 132.79 (t, C-7), 131.25 (t, C-1), 129.12 (t, C-2), 125.75 (q, C-8), 122.94 (t, C-3), 122.77 (t, C-6), 104.64 (q, C-9), 97.03 (q, C-10), 0.13 (p, CH₃) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 278 (65), 263 (15), 201 (14), 173 (100), 158 (59), 143 (32), 105 (24).

12.5.2.3 (*E*)-4-({4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}diazenyl)benzonitril^[39]

Es wurden 31.2 g (50.8 mmol) Oxon in 220 mL Wasser zu einer Lösung aus 3.00 g (25.4 mmol) 4-Aminobenzonitril in 60 mL Dichlormethan gegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase mit 1 N Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Natriumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde zu einer Lösung von 2.50 g (13.2 mmol) Trimethylsilylethynylanilin in 80 mL Eisessig gegeben und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten (2.68 g, 8.84 mmol, 67 %, Lit.:^[39] 65 %).

12 Experimenteller Teil



Smp.: 155 °C (Lit.:^[197] 155 °C).

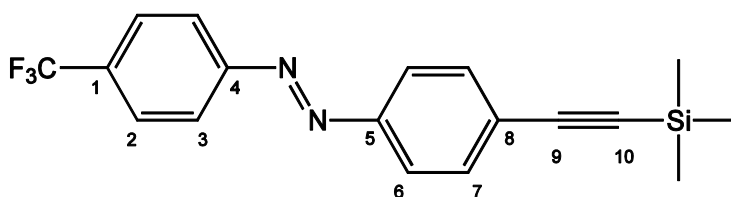
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H -3), 7.90 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H -6), 7.81 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H -2), 7.62 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H -7), 0.28 (s, 9H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 154.42 (q, C-4), 151.53 (q, C-5), 133.23 (t, C-2), 132.91 (t, C-7), 127.10 (q, C-8), 123.41 (t, C-3), 123.23 (t, C-6), 118.40 (q, CN), 114.17 (q, C-1), 104.31 (q, C-9), 98.16 (q, C-10), 0.14 (p, CH₃) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 303 (49), 288 (15), 260 (10), 201 (11), 173 (100), 158 (67), 143 (31), 102 (35).

12.5.2.4 (*E*)-1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}-diazene^[39]

Es wurden 22.9 g (37.2 mmol) Oxon in 140 mL Wasser zu einer Lösung aus 3.00 g (18.6 mmol) 4-(Trifluormethyl)anilin in 40 mL Dichlormethan gegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase mit 1 N Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Natriumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde zu einer Lösung von 2.41 g (12.7 mmol) Trimethylsilylethynylanilin in 40 mL Eisessig gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten (3.26 g, 9.42 mmol, 74 %, Lit.:^[39] 32 %).



12 Experimenteller Teil

Smp.: 283 °C (Lit.:^[39] k.A.).

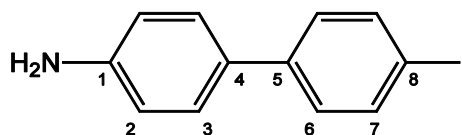
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H -3), 7.90 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H -6), 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H -2), 7.63 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H -7), 0.29 (s, 9H, CH_3) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 154.52 (q, C-4), 151.77 (q, C-5), 133.03 (t, C-7), 132.70 (q, C-1), 126.84 (q, C-8), 126.49 (t, C-2), 125.12 (q, CF₃), 123.25 (t, C-3, C-6), 104.57 (q, C-9), 97.92 (q, C-10), 0.03 (p, CH₃) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 346 (52), 331 (18), 201 (12), 173 (100), 158 (49), 145 (45), 143 (24), 126 (18).

12.5.2.5 4-Amino-4'-iodbiphenyl^[39;121]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4.00 g (12.3 mmol) 4-Iod-4'-Nitrobiphenyl in 100 mL abs. Ethanol gelöst, 13.9 g (61.5 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat zugegeben und 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde auf 500 ml Eiswasser gegeben und der pH-Wert mittels Natriumhydrogencarbonat-Lösung bei 8 eingestellt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die org. Phase mit Natriumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten (2.21 g, 7.49 mmol, 61 %, Lit.:^[39] 56 %).



Smp.: 162 °C (Lit.:^[198] 165 °C).

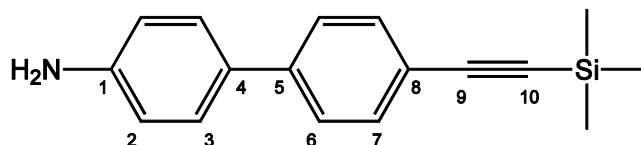
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (d, J = 5.7 Hz, 2H, H -7), 7.37 (d, J = 6.4 Hz, 2H, H -3), 7.27 (d, J = 6.4 Hz, 2H, H -6), 6.74 (d, J = 6.1 Hz, 2H, H -2), 3.76 (s, 2H, NH_2) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 146.40 (q, C-1), 140.82 (q, C-5), 137.83 (t, C-7), 130.40 (q, C-4), 128.40 (t, C-6), 127.95 (t, C-3), 115.53 (t, C-2), 91.66 (q, C-8) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 294 (100), 167 (31), 139 (10).

12.5.2.6 4-Amino-4'-[(trimethylsilyl)ethynyl]biphenyl^[39;122]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g (6.78 mmol) 4-Amino-4'-iodbiphenyl in 60 mL abs. Triethylamin gelöst und mit 98 mg (140 μmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid, 27 mg (142 μmol) Kupfer(I)iodid und 1.00 mL (7.03 mmol) Trimethylsilylacetylen versetzt und 4.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit viel Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde mit Dichlormethan über Kieselgel gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten (1.08 g, 4.07 mmol, 60 %, Lit.:^[39] 78 %).



Smp.: 115 °C (Lit.:^[122] k.A.).

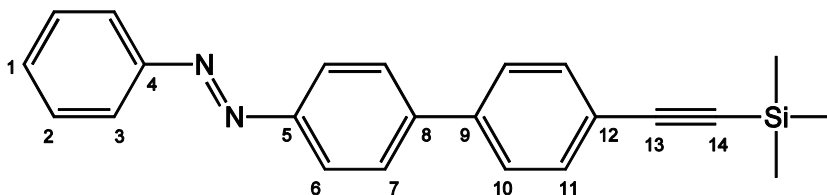
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.48 (m, 4H, H-6, H-7), 7.42 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-3), 6.86 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H-2), 4.79 (s, 2H, NH_2), 0.27 (s, 9H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 147.14 (q, C-1), 140.94 (q, C-5), 132.51 (t, C-6, C-7), 128.11 (t, C-3), 126.21 (t, C-2), 121.25 (q, C-8), 116.80 (q, C-4), 105.36 (q, C-9), 94.63 (q, C-10), 0.17 (p, CH_3) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 265 (100), 250 (98), 220 (14), 125 (43).

12.5.2.7 (*E*)-1-Phenyl-2-(4-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}phenyl)diazen^[39]

364 mg (3.40 mmol) Nitrosobenzol wurden in 50 mL Eisessig gelöst, mit 900 mg (3.40 mmol) 4-Amino-4'-[(trimethylsilyl)ethynyl]biphenyl versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten (776 mg, 2.19 mmol, 64 %, Lit.:^[39] 61 %).



Smp.: 180 °C (Lit.:^[39] k.A.).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 (d, J = 8.7 Hz, 2H, *H*-6), 7.95 (d, J = 7.0 Hz, 2H, *H*-3), 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 2H, *H*-7), 7.62 (d, J = 8.6 Hz, 2H, *H*-10), 7.54 (m, 5H, *H*-1, *H*-2, *H*-11), 0.29 (s, 9H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.90 (q, C-4), 152.10 (q, C-5), 142.89 (q, C-8), 140.23 (q, C-9), 132.65 (t, C-11), 131.21 (t, C-1), 129.26 (t, C-2), 127.82 (t, C-7), 127.06 (t, C-10), 123.60 (t, C-6), 123.05 (t, C-3), 122.85 (q, C-12), 104.97 (q, C-13), 95.59 (q, C-14), 0.13 (p, CH₃) ppm.

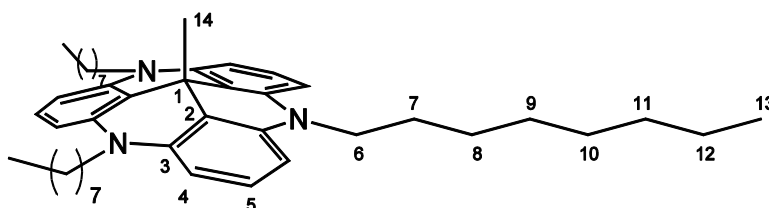
MS (EI): m/z (%) = 354 (60), 339 (10), 249 (100), 234 (54), 105 (17).

12.5.3 Synthese von funktionalisierten TATA-Plattformen

12.5.3.1 12c-Methyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (Methyl-TATA)

Diese Synthese ist Bestandteil der SI folgender Publikation: S. Ulrich, U. Jung, T. Strunskus, C. Schütt, A. Bloedorn, S. Lemke, E. Ludwig, L. Kipp, F. Faupel, O. Magnussen, R. Herges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 26, 17053-17062.^[127]

Unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung wurden 200 mg (284 μ mol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat in 300 mL abs. THF suspendiert und mit 50 μ L (331 μ mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin und 9.00 mL (1.6 M in Diethylether, 14.4 mmol) Methylolithium versetzt. Die Eiskühlung wurde entfernt und die auftauende Lösung 3 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150 mL Eiswasser gegeben, mit Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand über Florisil (Diethylether / Dichlormethan 10:1) filtriert. Es wurde ein leicht rötliches Öl erhalten (148 mg, 233 μ mol, 82 %).



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.17 (t, J = 8.2 Hz, 3H, *H*-5), 6.53 (d, J = 8.2 Hz, 6H, *H*-4), 3.88 (t, J = 8.1 Hz, 6H, *H*-6), 1.85 (m, 6H, *H*-7), 1.45 (m, 12H, *H*-8, *H*-9), 1.34 (m, 18H, *H*-10, *H*-11, *H*-12), 1.16 (s, 3H, *H*-14), 0.93 (t, J = 6.9 Hz, 9H, *H*-13) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 140.03 (q, C-3), 127.33 (t, C-5), 113.39 (q, C-2), 104.25 (t, C-4), 46.38 (s, C-6), 31.82 (s, C-8), 29.69 (q, C-1), 29.34 (s, C-9), 28.89 (s, C-10), 27.41 (p, C-14), 27.11 (s, C-11), 25.63 (s, C-7), 22.64 (s, C-12), 14.09 (p, C-13) ppm.

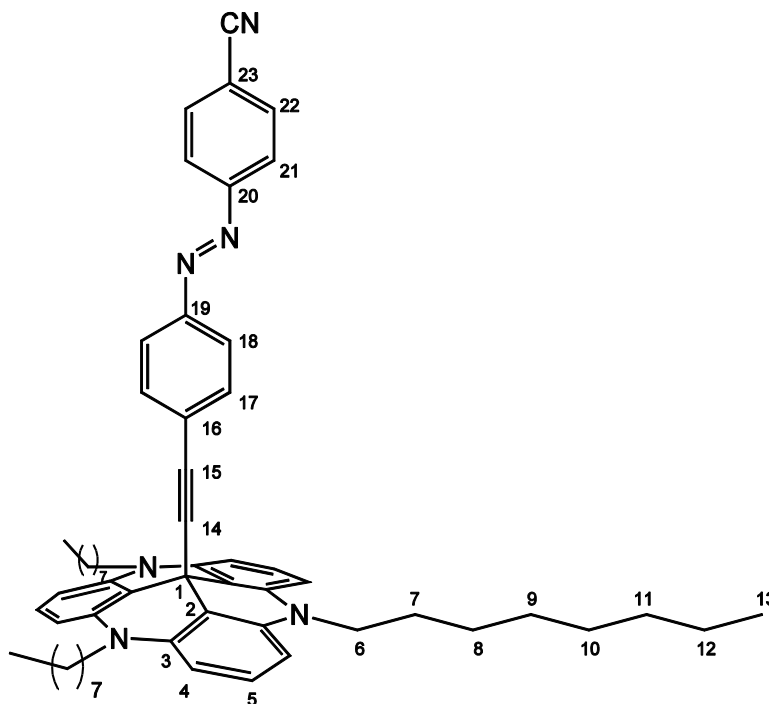
MS (MALDI-TOF): m/z = 634, 618.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3124 (w), 2919 (m), 2851 (m), 1608 (s), 1534 (m), 1455 (m), 1335 (m), 1248 (m), 1172 (m), 1048 (s), 823 (m), 763 (s), 643 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (DCM): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 330 (3.78), 295 (4.50), 271 (4.48) nm.

12.5.3.2 (*E*)-12c-[4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl]ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (CNAzo-TATA)^[39]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 200 mg (659 μmol) (*E*)-4-({4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}diazenyl)benzonitril in 200 mL abs. THF gelöst, mit 200 mg (3.56 mmol) frisch gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und 15 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurden 470 mg (666 μmol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat zugefügt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 mL Wasser gegeben und die wässr. Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether über Florisil filtriert und aus Dichlormethan/Ethanol 1:5 umkristallisiert. Es wurde ein roter Feststoff erhalten (293 mg, 345 μmol , 52 %, Lit.:^[39] 41 %).



Smp.: 101 °C (Lit.:^[140] 102 °C).

¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.01 (d, J = 8.9 Hz, 2H, *H*-21), 7.97 (d, J = 8.9 Hz, 2H, *H*-22), 7.80 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *H*-18), 7.27 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *H*-17), 7.22 (t, J = 8.3 Hz, 3H, *H*-5), 6.69 (d, J = 8.3 Hz, 6H, *H*-4), 4.03 (t, J = 7.6 Hz, 6H, *H*-6), 1.84 (quin., J = 7.5 Hz, 6H, *H*-7), 1.51 (quin., J = 7.6 Hz, 6H, *H*-8), 1.37 (quin., J = 7.5 Hz, 6H, *H*-9), 1.26 (m, 18H, *H*-10, *H*-11, *H*-12), 0.83 (t, J = 7.0 Hz, 9H, *H*-13) ppm.

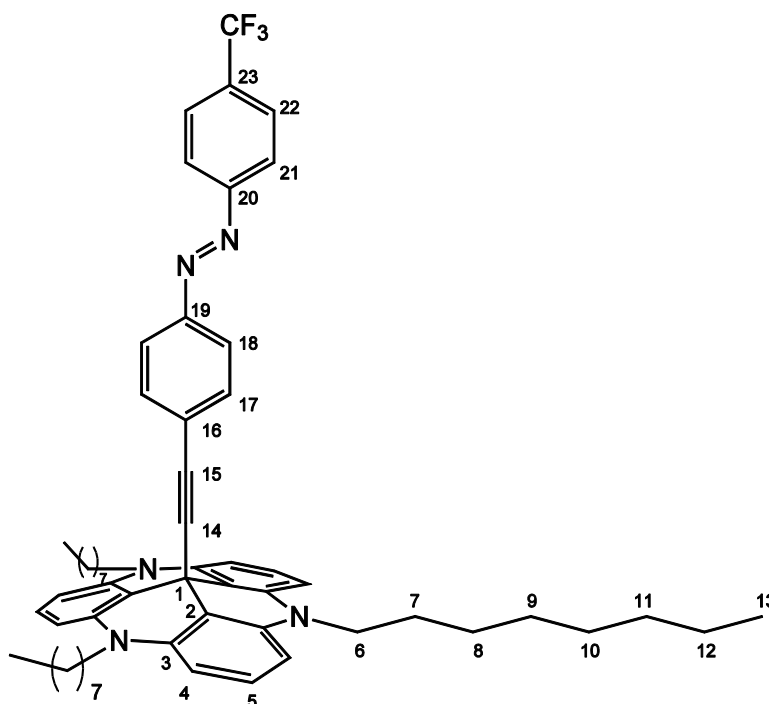
¹³C NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 155.48 (q, C-20), 152.16 (q, C-19), 141.67 (q, C-3), 134.57 (t, C-22), 133.29 (t, C-17), 129.68 (t, C-5), 128.76 (q, C-16), 124.35 (t, C-21), 119.06 (q, CN), 115.25 (q, C-23), 111.09 (q, C-2), 106.37 (t, C-4), 98.60 (q, C-14), 84.21 (q, C-15), 46.86 (s, C-6), 32.78 (s, C-11), 30.41 (s, C-9), 30.26 (s, C-10), 29.48 (q, C-1), 27.69 (s, C-8), 27.01 (s, C-7), 23.48 (s, C-12), 14.50 (p, C-13) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 849, 618.

12.5.3.3 (*E*)-12c-{4-[4-(Trifluormethyl)phenyldiazenyl]phenyl}ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (CF₃Azo-TATA)^[39]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 200 mg (577 μ mol) (*E*)-1-(4-(Trifluormethyl)-phenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}diazon in 200 mL abs. THF gelöst, mit 200 mg (3.56 mmol) frisch gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und 15 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurden 410 mg (581 μ mol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat zugefügt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 mL Wasser gegeben und die wässr. Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether über Florisil filtriert und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten (211 mg, 237 μ mol, 41 %, Lit.:^[39] 52 %).

12 Experimenteller Teil



Smp.: 73 °C (Lit.:^[39] k. A.).

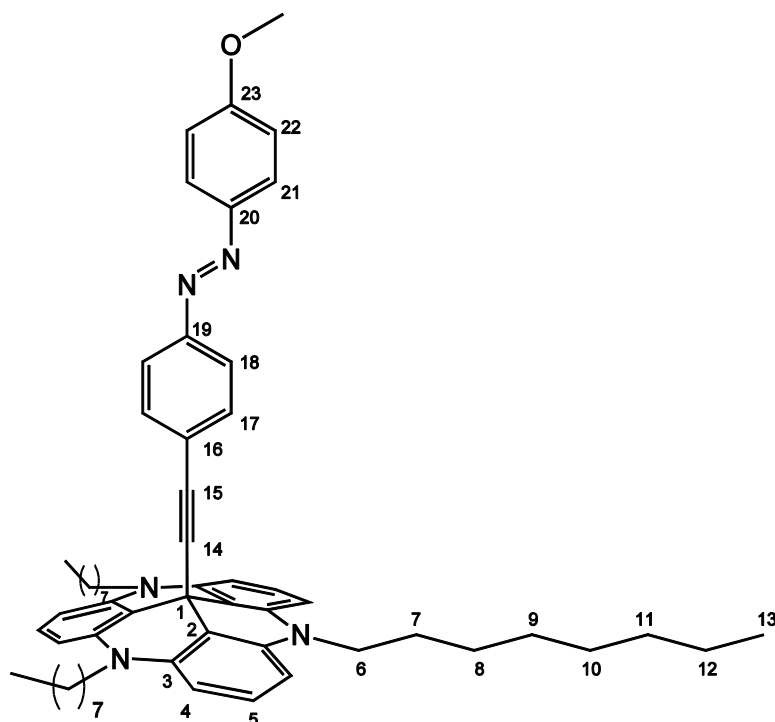
¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 8.04 (d, J = 8.3 Hz, 2H, *H*-21), 7.91 (d, J = 8.5 Hz, 2H, *H*-22), 7.80 (d, J = 8.6 Hz, 2H, *H*-18), 7.28 (d, J = 8.7 Hz, 2H, *H*-17), 7.23 (t, J = 8.3 Hz, 3H, *H*-5), 6.69 (d, J = 8.3 Hz, 6H, *H*-4), 4.03 (t, J = 7.6 Hz, 6H, *H*-6), 1.85 (quin., J = 7.5 Hz, 6H, *H*-7), 1.51 (quin., J = 7.7 Hz, 6H, *H*-8), 1.38 (quin., J = 7.4 Hz, 6H, *H*-9), 1.32 (m, 18H, *H*-10, *H*-11, *H*-12), 0.84 (t, J = 6.8 Hz, 9H, *H*-13) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂CO): δ = 155.46 (q, C-20), 152.00 (q, C-19), 141.52 (q, C-3), 133.12 (t, C-17), 132.50 (q, C-23), 129.52 (t, C-5), 128.38 (q, C-16), 127.43 (t, C-22), 124.06 (t, C-21), 123.89 (t, C-18), 110.96 (q, C-2), 106.21 (t, C-4), 98.25 (q, C-14), 84.04 (q, C-15), 46.70 (s, C-6), 32.62 (s, C-11), 30.20 (s, C-9), 30.10 (s, C-10), 29.33 (q, C-1), 27.53 (s, C-8), 26.86 (s, C-7), 23.31 (s, C-12), 14.37 (p, C-13) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 892, 618.

12.5.3.4 (*E*)-12c-[4-(4-Methoxyphenyldiazenyl)phenyl]ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (CH₃OAzo-TATA)^[39]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 100 mg (324 µmol) (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}diazon in 100 mL abs. THF gelöst, mit 110 mg (1.96 mmol) frisch gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und 15 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurden 233 mg (330 µmol) 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumentetrafluorborat zugefügt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 mL Wasser gegeben und die wässr. Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether über Florisil filtriert und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein roter Feststoff erhalten (127 mg, 149 µmol, 46 %, Lit.:^[39] 54 %).



Smp.: 114 °C (Lit.:^[39] k. A.).

¹H NMR (500 MHz, C₇D₈): δ = 7.83 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, *H*-21), 7.61 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, *H*-18), 7.20 (t, *J* = 8.3 Hz, 3H, *H*-5), 7.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, *H*-17), 6.63 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, *H*-22), 6.59 (d, *J* = 8.3 Hz, 6H, *H*-4), 3.79 (t, *J* = 7.7 Hz, 6H, *H*-6), 3.19 (s, 3H, OCH₃), 1.80 (quin., *J* = 7.6 Hz, 6H, *H*-7), 1.24 (m, 30H, *H*-8, *H*-9, *H*-10, *H*-11, *H*-12), 0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 9H, *H*-13) ppm.

12 Experimenteller Teil

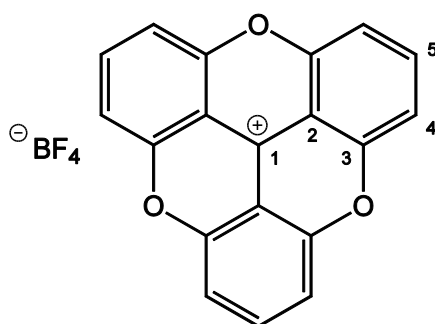
^{13}C NMR (125.8 MHz, C_7D_8): δ = 162.06 (q, C-23), 151.49 (q, C-19), 147.19 (q, C-20), 140.81 (q, C-3), 132.25 (t, C-17), 129.70 (t, C-5), 126.12 (q, C-16), 124.30 (t, C-21), 122.14 (t, C-18), 113.92 (t, C-22), 110.73 (q, C-2), 105.22 (t, C-4), 96.42 (q, C-14), 84.01 (q, C-15), 54.44 (p, OCH_3), 46.28 (s, C-6), 31.97 (s, C-11), 29.50 (s, C-9), 29.46 (s, C-10), 28.73 (s, C-1), 26.98 (s, C-8), 25.99 (s, C-7), 22.76 (s, C-12), 14.01 (p, C-13) ppm.

MS (MALDI-TOF): m/z = 854, 618.

12.5.4 Synthese von TOTA-Kationen

12.5.4.1 Synthese von 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat (TOTA)^[47]

Es wurden 2.00 g (4.54 mmol) Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)methanol mit 10.0 g (85.8 mmol) Pyridiniumhydrochlorid bei 220 °C für 1.5 h gerührt. Die Schmelze wurde auf 600 mL Wasser gegeben und der rote, unlösliche Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Die gelbe Lösung wurde mit Tetrafluorborsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Dichlormethan umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten (699 mg, 1.88 mmol, 41 %, Lit.:^[47] k. A.).



Smp.: 385 °C (Lit: k. A.).

¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 8.57 (t, J = 8.5 Hz, 3H, *H*-5), 7.98 (d, J = 8.5 Hz, 6H, *H*-4) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, (CD₃)₂SO): δ = 152.94 (q, C-3), 145.45 (q, C-1), 143.41 (t, C-5), 112.41 (t, C-4), 106.23 (q, C-2) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 285 (100).

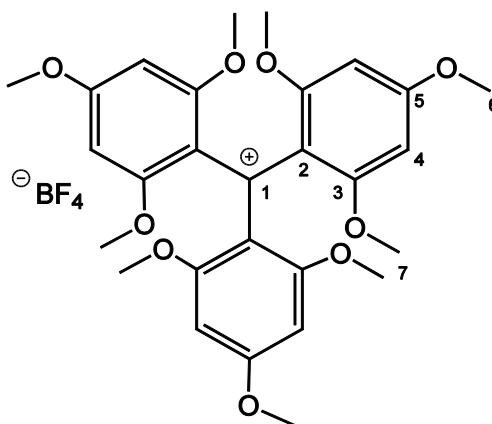
12.5.4.2 Synthese von (DEATOTA)

12.5.4.2.1 Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat^[38;86]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 10.0 g (59.4 mmol) 1,3,5-Trimethoxybenzol in 100 mL abs. Diethylether gelöst und mit 200 μ L (1.33 mmol) *N,N,N,N*-Tetramethylethyldiamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde im Eisbad gekühlt und mit 23.8 mL (59.4 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) 45 min gerührt. Die Eiskühlung wurde entfernt und weitere 45 min gerührt. Anschließend

12 Experimenteller Teil

wurden 150 mL abs. Benzol und 4.28 g (20.0 mmol) Diphenylcarbonat zugegeben und 52 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit viel Wasser gewaschen und die org. Phase mit etwa 50 ml Ethanol und 2.50 mL (40.0 mmol) einer 50 %igen wässr. Tetrafluorborsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit viel Diethylether gewaschen. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten (6.85 g, 11.4 mmol, 57 %, Lit.:^[86] 70 %).



Smp.: 223 °C (Lit: k. A.).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 6.05 (s, 6H, *H*-4), 3.99 (s, 9H, *H*-6), 3.59 (s, 18H, *H*-7) ppm.

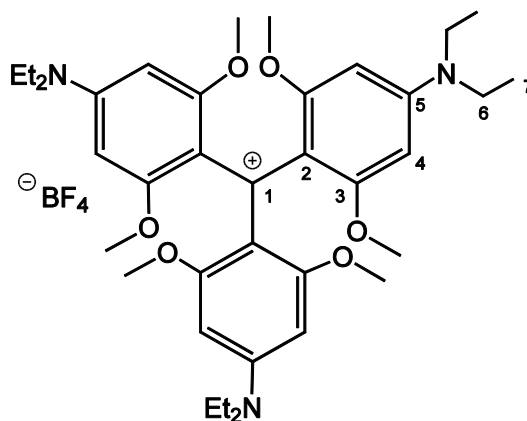
¹³C NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 169.99 (q, C-5), 166.52 (q, C-1), 164.20 (q, C-3), 118.91 (q, C-2), 91.80 (t, C-4), 56.80 (p, C-7), 56.65 (p, C-6) ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 513 (42), 498 (32), 467 (20), 301 (100), 286 (25), 271 (25), 243 (19), 181 (57).

12.5.4.2.2 Tris(4-diethylamin-2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat^[38;86]

Es wurden 6.80 g (11.3 mmol) Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat in 60 mL NMP gelöst, mit 130 mL (1.30 mol) Diethylamin versetzt und 9 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 600 mL Wasser gegeben, der Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser und Diethylether gewaschen. Es wurde ein bronzefarbener Feststoff erhalten (5.56 g, 7.68 mmol, 68 %, Lit.:^[38] 67 %).

12 Experimenteller Teil



Smp.: 185 °C (Lit: k. A.).

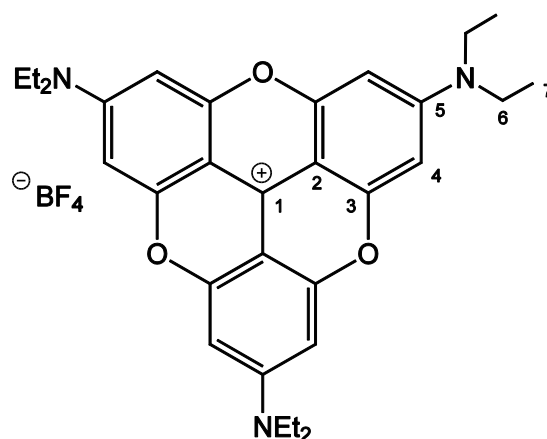
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 5.73 (s, 6H, *H*-4), 3.53 (s, 18H, OCH₃), 3.48 (q, *J* = 7.1 Hz, 12H, *H*-6), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 18H, *H*-7) ppm.

¹³C NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 165.04 (q, C-1), 163.43 (q, C-3), 154.08 (q, C-5), 115.35 (q, C-2), 88.84 (t, C-4), 56.20 (p, OCH₃), 45.34 (s, C-6), 13.08 (p, C-7) ppm.

MS (EI): *m/z* (%) = 636 (100), 592 (32), 383 (99), 339 (16), 310 (16), 222 (16), 194 (16).

12.5.4.2.3 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat (DEATOTA)^[38;86]

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 1.00 g (1.38 mmol) Tris(4-diethylamin-2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat in 50 mL NMP gelöst und mit 2.00 g (14.9 mmol) Lithiumiodid 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde auf 300 mL Kaliumtetrafluorborat-Lösung gegeben und mit 4.00 mL Tetrafluorborsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Dichlormethan/Ethylacetat (1:1) umkristallisiert. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten (538 mg, 919 μ mol, 66 %, Lit.:^[38;86] 39 - 41 %).



Smp.: 230 °C (Lit: k. A.).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.40 (s, 6H, *H*-4), 3.54 (q, *J* = 7.1 Hz, 12H, *H*-6), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 18H, *H*-7) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 155.95 (q, C-5), 154.06 (q, C-3), 130.93 (q, C-2), 94.48 (t, C-4), 94.25 (q, C-1), 46.20 (s, C-6), 12.51 (p, C-7) ppm.

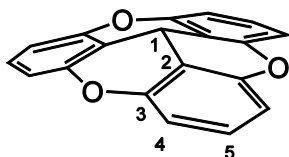
MS (MALDI): *m/z* = 498.

12.5.5 Synthese von funktionalisierten TOTA-Plattformen

12.5.5.1 Synthese von 12c-Hydro-4,8,12-trioxatriangulen (H-TOTA)^[49]

300 mg (806 μ mol) Trioxatrianguleniumtetrafluorborat wurden in 150 mL Dimethoxyethan suspendiert und mit 150 mg (3.98 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 50 mL Diethylether versetzt und 30 min weiter gerührt. Nach Zugabe von 50 mL Wasser wurde die Mischung weitere 30 min gerührt und anschließend die wässr. Phase dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert. Es wurden farblose Kristalle erhalten (167 mg, 583 μ mol, 72 %, Lit.:^[49] 61 %).

12 Experimenteller Teil



Smp.: 313 °C (Lit.:^[49] 313 °C).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.22 (t, J = 8.2 Hz, 3H, H -5), 6.91 (d, J = 8.2 Hz, 6H, H -4), 4.89 (s, 1H, H -1) ppm.

¹³C NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 152.94 (q, C-3), 128.43 (t, C-5), 111.36 (t, C-4), 109.09 (q, C-2), 20.69 (q, C-1) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 286 (25), 285 (100).

MS (CI): m/z (%) = 287 (100), 285 (93).

12.5.5.2 Synthese von 12c-Methyl-4,8,12-trioxatriangulen (Methyl-TOTA)

Variante A:^[81]

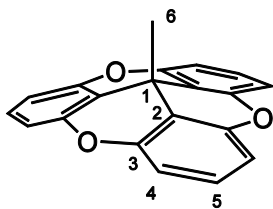
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 250 mg (672 μ mol) Trioxatriangulenium-tetrafluorborat in 50 mL abs. THF suspendiert und mit 3.00 mL (4.50 mol) Methyllithium (1.5 M in Diethylether) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung gegeben. Die org. Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Benzol umkristallisiert und es wurden farblose Kristalle erhalten (30.3 mg, 101 μ mol, 15 %, Lit.:^[81] 73 % Rohprodukt).

Variante B:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 100 mg (4.00 mmol) Magnesiumspäne in 40 ml abs. Diethylether suspendiert und langsam 250 μ L (4.02 mmol) Methyljodid zugetropft. Nach Anspringen der Reaktion wurde die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Suspension aus 372 mg (1.00 mmol) Trioxatrianguleniumtetrafluorborat in 100 mL abs. THF zugegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und die org. Phase mit Wasser gewaschen,

12 Experimenteller Teil

über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Es wurden farblose Kristalle erhalten (98 mg, 326 μ mol, 33 %).



Smp.: 230 °C (Lit.:^[81] 230-231 °C).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.22 (t, J = 8.2 Hz, 3H, *H*-5), 6.93 (d, J = 8.2 Hz, 6H, *H*-4), 1.54 (s, 3H, *H*-6) ppm.

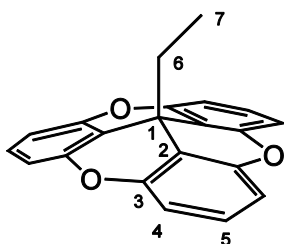
¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.34 (q, C-3), 128.07 (t, C-5), 114.72 (q, C-2), 111.34 (t, C-4), 31.58 (p, C-6), 24.17 (q, C-1) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 300 (12), 285 (100).

12.5.5.3 Synthese von 12c-Ethyl-4,8,12-trioxatriangulen (Ethyl-TOTA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 500 mg (20.6 mmol) Magnesiumspäne in 100 ml abs. THF suspendiert und langsam 200 μ L Ethylbromid zu getropft. Nach Anspringen der Reaktion wurden weitere 1.60 mL (insg. 24.1 mmol) Ethylbromid zugegeben und die Mischung 30 min bei 60 °C gerührt. Währenddessen wurde eine Suspension aus 300 mg (806 μ mol) Trioxatrianguleniumtetrafluorborat in 200 mL abs. THF 30 min mit Ultraschall behandelt. Zu dieser Suspension wurden 20 mL (4.12 mmol) des Ethylmagnesiumbromids in THF gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 100 mL Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und die org. Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten (222 mg, 706 μ mol, 88 %).

12 Experimenteller Teil



Smp.: 195 °C.

¹H NMR (500 MHz, THF-d₈): δ = 7.23 (t, J = 8.2 Hz, 3H, *H*-5), 6.92 (d, J = 8.2 Hz, 6H, *H*-4), 1.77 (q, J = 7.5 Hz, 2H, *H*-6), 0.72 (t, J = 7.5 Hz, 3H, *H*-7) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, THF-d₈): δ = 153.69 (q, C-3), 129.20 (t, C-5), 114.02 (q, C-2), 111.96 (t, C-4), 38.98 (s, C-6), 29.72 (q, C-1), 8.11 (p, C-7) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 285 (100).

MS (CI): m/z (%) = 315 (100), 285 (23).

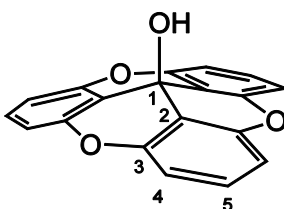
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 2968 (w), 2915 (w), 2876 (w), 2849 (w), 1610 (s), 1482 (m), 1455 (s), 1256 (s), 1053 (m), 1009 (s), 931 (m), 782 (s), 755 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse (C₂₁H₁₄O₃ calc.: C 80.24, H 4.49): C 76.03, H 4.46.

UV/Vis (DCM): λ_{\max} (lg ϵ) = 283 (3.71) nm.

12.5.5.4 Synthese von 12c-Hydroxy-4,8,12-trioxatriangulen (HO-TOTA)^[47]

Es wurden 300 mg (806 μ mol) Trioxatrianguleniumtetrafluorborat in 300 mL Wasser gelöst und mit 50 mL Kaliumhydroxid-Lösung (1 M in Wasser) 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Reaktionsmischung wurde mit Diethylether extrahiert, die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether über Florisil filtriert und es wurden farblose Kristalle erhalten (154 mg, 510 μ mol, 63 %).



Smp.: 200 °C (Lit:^[47] 200-229 °C).

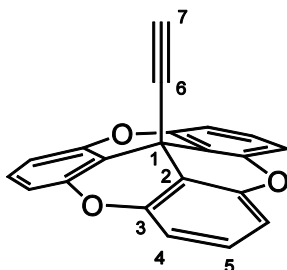
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.38 (t, J = 8.2 Hz, 3H, *H*-5), 7.05 (d, J = 8.3 Hz, 6H, *H*-4), 2.26 (s, 1H, *H*-O) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.25 (q, C-3), 129.78 (t, C-5), 111.36 (t, C-4), 110.63 (q, C-2), 50.56 (q, C-1) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 302 (15), 285 (100).

12.5.5.5 Synthese von 12c-Ethynyl-4,8,12-trioxatriangulen (Ethynyl-TOTA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 100 mg (269 μ mol) 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat in 200 ml abs. THF suspendiert und mit 20 mL (10 mmol) Ethynylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 M in THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf 100 mL Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 mL Wasser gegeben, mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand über Florisil (Cyclohexan / Ethylacetat 1:1) filtriert. Es wurden farblose Kristalle erhalten (47 mg, 152 μ mol, 57 %).



Smp.: 243 °C.

¹H NMR (500 MHz, THF-*d*₈): δ = 7.33 (t, J = 8.3 Hz, 3H, *H*-5), 6.99 (d, J = 8.3 Hz, 6H, *H*-4), 2.96 (s, 1H, *H*-7) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, THF-*d*₈): δ = 153.04 (q, C-3), 129.97 (t, C-5), 112.29 (t, C-4), 111.54 (q, C-2), 84.84 (q, C-6), 74.59 (t, C-7), 22.55 (q, C-1) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 310.1 (25), 285 (100).

MS (CI): m/z (%) = 311.1 (98), 285 (100).

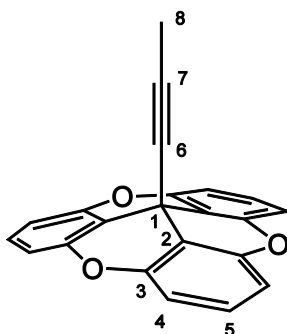
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3640 (w), 3292 (w), 3278 (m), 2957 (w), 2923 (m), 2855 (w), 2111 (w), 1611 (s), 1479 (m), 1455 (s), 1258 (s), 1062 (m), 1009 (s), 927 (m), 783 (s), 756 (m), 724 (s) cm^{-1} .

HR-MS: ($\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_3$, calc. 310.06299): 310, 06312 (0.41 ppm).

UV/Vis (Toluol): λ_{max} (lg ϵ) = 286 (4.05) nm.

12.5.5.6 Synthese von 12c-Propinyl-4,8,12-trioxatriangulen (Propinyl-TOTA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 150 mg (403 μmol) 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat in 200 ml abs. THF suspendiert und mit 20 mL (10 mmol) Propinylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 M in THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 7 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde zweimal über Florisil (Cyclohexan / Diethylether 1:1) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der ein 1:6 Gemisch aus Ethyl-TOTA und Propinyl-TOTA darstellt (insg. 36.2 mg, davon 31.2 mg Propinyl-TOTA, 96.2 μmol , 24 %).



^1H NMR (500 MHz, THF-d_8): δ = 7.29 (t, J = 8.2 Hz, 3H, H -5), 6.97 (d, J = 8.2 Hz, 6H, H -4), 1.59 (s, 3H, H -8) ppm.

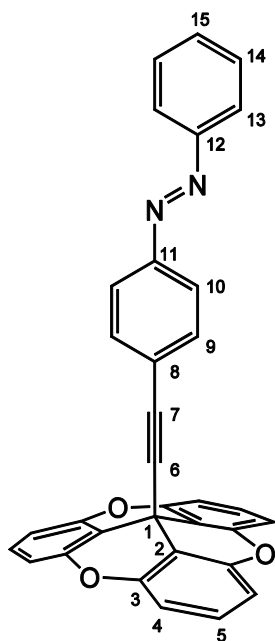
^{13}C NMR (125.8 MHz, THF-d_8): δ = 153.03 (q, C-3), 129.56 (t, C-5), 112.18 (t, C-4), 111.78 (q, C-2), 81.62 (q, C-6), 80.86 (t, C-7), 22.23 (q, C-1), 3.05 (p, C-8) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 324 (31), 285 (100).

MS (CI): m/z (%) = 325 (100), 285 (81).

12.5.5.7 (*E*)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethynyl-4,8,12-trioxatriangulen (Azo-TOTA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 150 mg (540 μ mol) (*E*)-1-Phenyl-2-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}diazon in 20 mL abs. THF gelöst und mit 3.00 mL (3.00 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (1 M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 90 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 223 mg (600 μ mol) 4,8,12-Trioxatrianguleniumtetrafluorborat in 20 ml abs. THF versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150 mL Natriumchlorid-Lösung gegeben und die wässrige Phase mit THF extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt konnte aufgrund seiner geringen Stabilität nicht vollständig isoliert werden.



^1H NMR (500 MHz, THF- d_8): δ = 7.88 (d, J = 6.8 Hz, 2H, H -13), 7.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H -10), 7.60 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H -9), 7.48 (m, 3H, H -14, H -15), 7.34 (t, J = 8.3 Hz, 3H, H -5), 7.01 (d, J = 8.3 Hz, 6H, H -4) ppm.

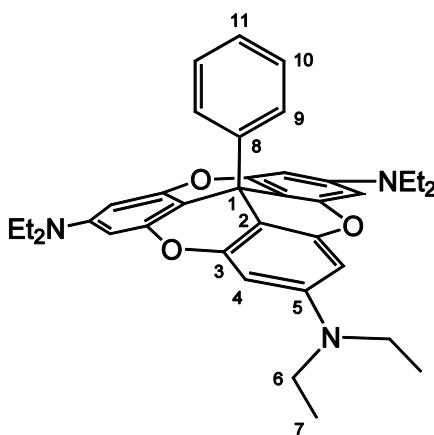
^{13}C NMR (125.8 MHz, THF- d_8): δ = 152.63 (t, C-12), 152.33 (q, C-3), 152.24 (q, C-11), 133.03 (t, C-9), 131.44, 129.78, 129.20 (t, C-15, C-5, C-14), 124.74 (q, C-8), 123.03 (t, C-13), 122.88 (t, C-10), 111.40 (t, C-4), 110.82 (q, C-2), 83.32 (q, C-6), 79.56 (q, C-7), 29.76 (q, C-1) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 285 (100).

MS (CI): m/z (%) = 491 (9), 285 (100).

12.5.5.8 12c-Phenyl-2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen (Phenyl-DEATOTA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 100 mg (171 μmol) 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat mit 200 mL abs. THF suspendiert und unter Eiskühlung mit 600 μL (1.20 mmol) Phenyllithium (2 M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min unter Eiskühlung und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 50 mL Ammoniumchlorid-Lösung gegeben, die org. Phase mit viel Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether über Florisil filtriert und es wurde ein beiger Feststoff erhalten. Das Produkt konnte aufgrund seiner geringen Stabilität nicht vollständig isoliert werden.



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.40 (m, 3H, H -10, H -11), 7.15 (d, J = 7.2 Hz, 2H, H -9), 6.26 (s, 6H, H -4), 3.34 (q, J = 7.1 Hz, 12H, H -6), 1.17 (t, J = 7.1 Hz, 18H, H -7) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 153.87 (q, C-3), 148.38 (q, C-5), 148.20 (q, C-8), 128.45, 127.23, 127.15 (C-9, C-10, C-11), 103.55 (q, C-2), 95.13 (t, C-4), 44.74 (s, C-6), 29.69 (q, C-1), 12.57 (p, C-7) ppm.

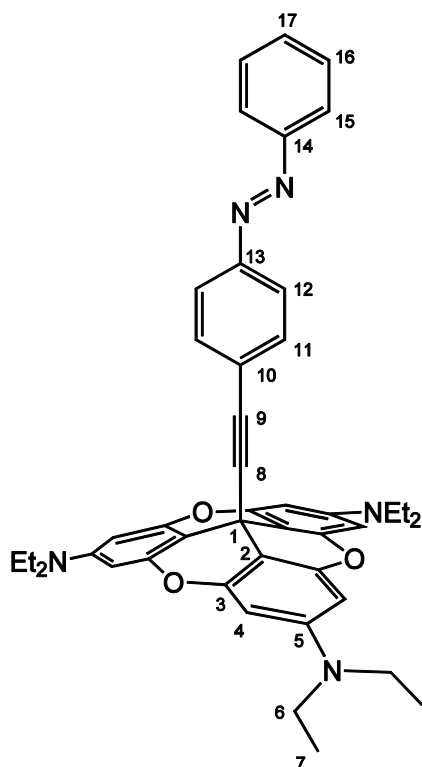
MS (EI): m/z (%) = 574 (2), 498 (100).

MS (CI): m/z (%) = 576 (86), 498 (100).

HR-MS: ($C_{37}H_{40}O_3N_3$, calc. 574.30697): 574, 30723 (0.45 ppm).

12.5.5.9 (*E*)-12c-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]ethynyl-2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulen (Azo-DEATOTA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 100 mg (359 μ mol) (*E*)-1-Phenyl-2-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenyl}diazon in 100 mL THF gelöst und mit 100 mg (1.78 mmol) frisch gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und 30 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurden 230 mg (393 μ mol) 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat zugefügt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Aus der Reaktionsmischung wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde mit Ethylacetat/Cyclohexan 1:1 über Florisil gereinigt. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten (71 mg, 101 μ mol, 28 %).



Smp.: 228 °C.

12 Experimenteller Teil

^1H NMR (500 MHz, THF- d_8): δ = 7.85 (d, J = 7.0 Hz, 2H, H -15), 7.74 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H -12), 7.46 (m, 3H, H -16, H -17), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H -11), 6.26 (s, 6H, H -4), 3.38 (q, J = 7.0 Hz, 12H, H -6), 1.17 (t, J = 7.0 Hz, 18H, H -7) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, THF- d_8): δ = 154.51 (q, C-3), 154.44 (q, C-14), 149.58 (q, C-5), 149.50 (q, C-13), 133.08 (t, C-11), 132.50 (t, C-17), 129.70 (t, C-16), 127.80 (q, C-10), 123.40 (t, C-15), 123.10 (t, C-12), 100.79 (q, C-2), 96.18 (q, C-8), 95.72 (t, C-4), 82.60 (q, C-9), 45.22 (s, C-6), 22.87 (q, C-1), 12.68 (p, C-7), ppm.

MS (ESI): m/z = 704, 498.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2968 (m), 2625 (m), 2850 (w), 1622 (s), 1591 (s), 1502 (s), 1447 (m), 1355 (m), 1295 (m), 1227 (s), 1206 (s), 1121 (s), 1050 (s), 847 (m), 803 (s), 766 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 347 (4.68), 312 (4.57) nm.

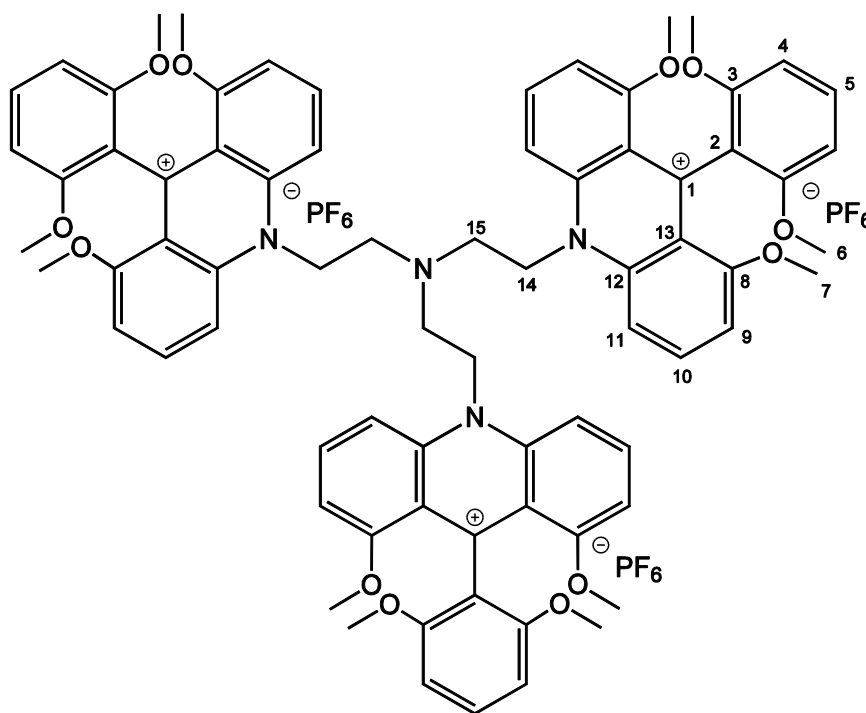
HR-MS: ($\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_3$, calc. 703.35224): 703,35008 (3.08 ppm).

12.5.6 Synthese anderer Plattformen

12.5.6.1 Synthese einer Superplattform

12.5.6.1.1 Synthese von 2,2',2''-Tri-[(10)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-acridinium hexafluorophosphat]-triethylamin
(Superplattform-Vorstufe)

3.36 g (6.58 mmol) Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat wurde in 20 mL NMP gelöst und mit 329 μ L (2.19 mmol) Tris(2-aminoethyl)-amin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 400 mL ges. Kaliumhexafluorophosphat-Lösung gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (3.23 g, 1.95 mmol, 89 %).



Smp.: 278 °C.

^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 8.27 (t, J = 8.5 Hz, 6H, H -10), 8.10 (d, J = 9.3 Hz, 6H, H -11), 7.44 (t, J = 8.4 Hz, 3H, H -5), 7.25 (d, J = 8.2 Hz, 6H, H -9), 6.81 (d, J = 8.5 Hz, 6H, H -4), 5.44 (t, J = 6.5 Hz, 6H, H -14), 3.68 (t, J = 6.5 Hz, 6H, H -15), 3.53 (s, 18H, H -7), 3.48 (s, 18H, H -6) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ = 160.08 (q, C-8), 156.52 (q, C-1), 155.16 (q, C-3), 141.25 (q, C-12), 140.27 (t, C-10), 129.37 (t, C-5), 119.16 (q, C-13), 118.87 (q, C-2), 109.64 (t, C-11), 106.95 (t, C-9), 103.73 (t, C-4), 57.21 (p, C-7), 55.80 (p, C-6), 51.33 (s, C-15), 50.95 (s, C-14) ppm.

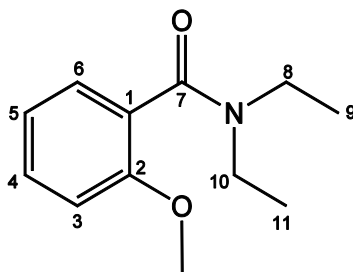
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3011 (w), 2942 (w), 2844 (w), 1579 (m), 1471 (m), 1433 (m), 1108 (m), 1082 (m), 834 (s), 761 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_{75}\text{H}_{75}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_3\text{F}_{18}$ calc.: C 54.29, H 4.56, N 3.38): C 53.80, H 4.29, N 3.50.

12.5.6.2 Synthese schwefelhaltiger Plattformen

12.5.6.2.1 Synthese von *N,N*-Diethyl-2-methoxybenzamid

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4.00 g (26.3 mmol) 2-Methoxybenzoesäure in 100 mL abs. Ethylacetat gelöst und mit 8.94 mL (52.6 mmol) Diisopropylethylamin (DIPEA) und 2.75 mL (26.3 mmol) Diethylamin versetzt. Nach 5 min rühren bei Raumtemperatur wurden 15.7 mL (50 % in Ethylacetat) Propylphosphonsäureanhydrid-Lösung (T3P) zugegeben und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 mL Wasser gegeben, zweimal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 100 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und es wurde ein gelbliches Öl erhalten (3.39 g, 16.3 mmol; 62 %, Lit.:^[103] 95 %).



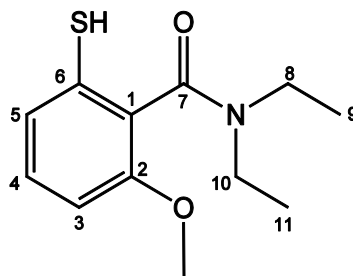
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.31 (t, J = 8.3 Hz, 1H, *H*-4), 7.18 (d, J = 7.4 Hz, 1H, *H*-3), 6.96 (t, J = 7.4 Hz, 1H, *H*-5), 6.90 (d, J = 8.3 Hz, 1H, *H*-6), 3.81 (s, 1H, *H*-12), 3.57 (q, J = 7.1 Hz, 2H, *H*-10), 3.14 (q, J = 7.1 Hz, 2H, *H*-8), 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H, *H*-11), 1.03 (t, J = 7.1 Hz, 3H, *H*-9) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 168.93 (q, C-7), 155.34 (q, C-2), 130.01 (t, C-4), 127.67 (t, C-6), 127.11 (q, C-1), 120.89 (t, C-5), 111.11 (t, C-3), 55.66 (p, C-12), 42.92 (s, C-8), 38.97 (s, C-10), 14.08 (p, C-9), 13.03 (p, C-11) ppm.

MS (FD): m/z = 207.

12.5.6.2.2 Synthese von *N,N*-Diethyl-2-mercapto-6-methoxybenzamid

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.00 g (15.0 mmol) *N,N*-Diethyl-2-methoxybenzamid in 50 mL abs. THF gelöst, mit 2.85 mL (17.9 mmol) *N,N,N,N*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) versetzt und auf -78°C (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Es wurde *sec*-Butyllithium (13.7 mL, 17.9 mmol) zugefügt und 1 h bei -78°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Schwefel (593 mg, 18.5 mmol) versetzt und 13 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 100 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben, 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit ca. 10 mL 10 % Salzsäure angesäuert. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 100 mL THF extrahiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform gereinigt. Es wurde ein nahezu farbloses Öl erhalten (2.45 g, 10.2 mmol; 68 %, Lit.:^[103] 74 %).



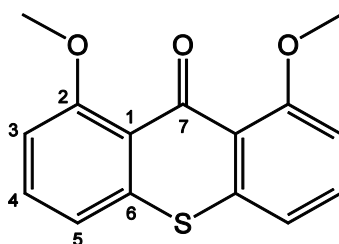
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.16 (t, J = 8.1 Hz, 1H, *H*-4), 6.92 (d, J = 7.9 Hz, 1H, *H*-5), 6.71 (d, J = 8.3 Hz, 1H, *H*-3), 3.78 (s, 3H, *H*-12), 3.74 (m, 1H, *H*-10), 3.65 (s, 1H, *H*-S), 3.46 (m, 1H, *H*-10'), 3.13 (m, 2H, *H*-8), 1.27 (t, J = 7.1 Hz, 3H, *H*-11), 1.07 (t, J = 7.1 Hz, 3H, *H*-9) ppm.

^{13}C NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 176.77 (q, C-7), 156.07 (q, C-2), 129.76 (q, C-6), 129.63 (t, C-4), 126.55 (q, C-1), 122.88 (t, C-5), 108.44 (t, C-3), 55.78 (p, C-12), 45.10 (s, C-8), 39.00 (s, C-10), 13.90 (p, C-9), 12.85 (p, C-11) ppm.

MS (FD): m/z = 238.

12.5.6.2.3 Synthese von 1,8-Dimethoxy-9*H*-thioxanthen-9-on

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 6.04 mL (36.0 mmol) *N*-iso-Propylcyclohexylamin bei -78 °C mit 14.4 mL (2.5 M in *n*-Hexan, 36.0 mmol) *n*-Butyllithium versetzt und 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurden 2.40 g (10.0 mmol) *N,N*-Diethyl-2-mercapto-6-methoxybenzamid in 30 mL abs. THF zugegeben und 1.5 h bei -78 °C gerührt. Die Kühlung wurde entfernt und exakt 10 min. später 2.48 mL (20.0 mmol) 2-Bromanisol in 10 mL abs. THF zugegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 150 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und ca. 10 mL Salzsäure (~ 10 %) zugegeben. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 100 mL Chloroform extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es wurde ein roter, kristalliner Feststoff erhalten (1.38 mg, 5.07 mmol; 51 %, Lit.:^[103] 67 %).



Smp.: 131 °C (Lit.:^[103] 135-136 °C).

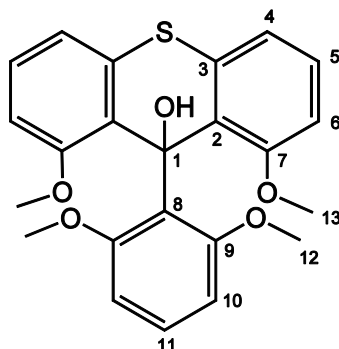
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 (t, J = 8.1 Hz, 2H, *H*-4), 7.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H, *H*-5), 6.87 (d, J = 8.0 Hz, 2H, *H*-3), 3.95 (s, 6H, *H*-8) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 182.12 (q, C-7), 160.08 (q, C-2), 137.51 (q, C-6), 131.84 (t, C-4), 123.03 (q, C-1), 117.48 (t, C-5), 109.35 (t, C-3), 56.38 (p, C-8) ppm.

MS (MALDI/EI/CI/ESI): m/z = kein Ergebnis.

12.5.6.2.4 Synthese von 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9H-thioxanthen-9-ol

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 520 μL (3.99 mmol) 1,3-Dimethoxybenzol in 30 mL abs. Toluol gelöst und mit 300 μL (2.00 mmol) *N,N,N,N*-Tetramethylethyldiamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt, 1.46 mL (2.5 M in *n*-Hexan, 3.66 mmol) *n*-Butyllithium zugegeben und 30 min gerührt. Die Kühlung wurde entfernt und weitere 1.5 h gerührt. Anschließend wurde über einen Tropftrichter eine Suspension aus 900 mg (3.31 mmol) 1,8-Dimethoxy-9H-thioxanthen-9-on in 80 mL abs. Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 50 °C gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 100 mL Diethylether versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wurde ein hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten (287 mg, 700 μmol ; 21 %, Lit.:^[102] 84 %).



Smp.: 195 °C (Lit.:^[102] k. A.).

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.58 (s, 1H, *H*-O), 7.05 (m, 3H), 6.78 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.62 (m, 3H), 6.35 (s, 1H), 4.08 (s, 3H), 3.53 (s, 6H), 3.18 (s, 3H) ppm.

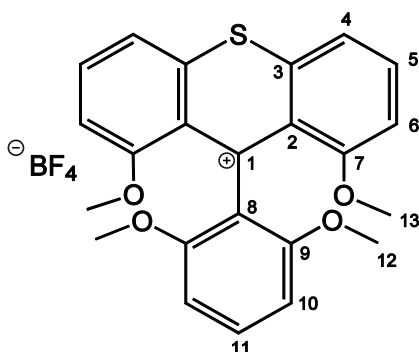
^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 158.92, 129.97, 128.24, 127.37, 125.82, 116.76, 110.41, 74.40, 56.51, 56.16 ppm.

MS (MALDI): m/z = 410.

12 Experimenteller Teil

12.5.6.2.5 Synthese von 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-thioxantheniumtetrafluorborat

200 mg (487 μmol) 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9*H*-thioxanthen-9-ol wurden in 30 mL Ethanol gelöst und mit 7 mL Tetrafluorborsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt und anschließend 100 mL Diethylether zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wurde ein brauner, kristalliner Feststoff erhalten (168 mg, 350 μmol ; 72 %, Lit.:^[102] 80 %).



Smp.: 260 °C (Lit.:^[102] k. A.).

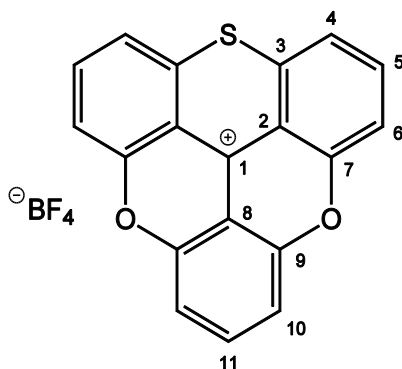
¹H NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 7.73 (t, J = 8.2 Hz, 2H, *H*-5), 7.58 (d, J = 8.2 Hz, 2H, *H*-4), 7.01 (t, J = 8.4 Hz, 1H, *H*-11), 6.83 (d, J = 8.2 Hz, 2H, *H*-6), 6.34 (d, J = 8.4 Hz, 2H, *H*-10), 3.10 (s, 6H, *H*-13), 3.09 (s, 6H, *H*-12) ppm.

¹³C NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 165.66 (q, C-7), 162.57 (q, C-1), 156.72 (q, C-9), 147.01 (q, C-3), 141.07 (t, C-5), 131.25 (t, C-11), 124.26 (q, C-2), 123.92 (q, C-8), 119.60 (t, C-4), 112.27 (t, C-6), 104.91 (t, C-10), 58.31 (p, C-13), 56.80 (p, C-12) ppm.

MS (MALDI): m/z = 393.

12.5.6.2.6 Synthese von 4,8-Dioxa-12-thiotrianguleniumtetrafluorborat (TDOTA)

150 mg (312 µmol) 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxythioxanthenium-tetrafluorborat wurde mit 8.06 g (70.1 mmol) Pyridiniumhydrochlorid versetzt und 4 h auf 200 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf 250 mL Wasser gegeben und mit Tetrafluorborsäure angesäuert. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert, die org. Phase wurde zweimal mit je 100 mL Tetrafluorborsäure (50 %) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein pinker, kristalliner Feststoff erhalten (105 mg, 271 µmol; 87 %, Lit.:^[102] 73 %).



Smp.: 370 °C (Lit.^[102] k. A.).

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.37 (t, *J* = 8.5 Hz, 1H, *H*-11), 8.28 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H, *H*-5), 7.96 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, *H*-4), 7.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, *H*-6), 7.71 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, *H*-10) ppm.

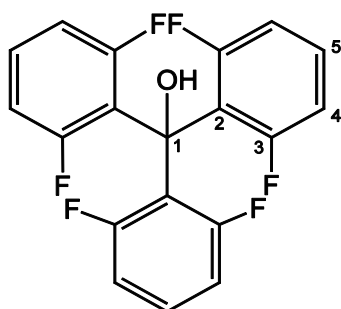
¹³C NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 156.48 (q, C-7), 153.17 (q, C-9), 147.97 (q, C-1), 142.83 (t, C-11), 140.37 (t, C-5), 139.46 (q, C-2), 122.49 (t, C-4), 115.89 (t, C-6), 112.75 (t, C-10), 112.25 (q, C-3), 108.52 (q, C-8) ppm.

MS (MALDI): $m/z = 301$.

12.5.7 Fluor-Syntheseroute

12.5.7.1 Synthese von Tris(2,6-difluorphenyl)methanol

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 11.8 mL (83.8 mmol) Diisopropylamin in 100 mL abs. THF bei 0 °C mit 33.6 mL (2.5 M in *n*-Hexan, 83.8 mmol) *n*-Butyllithium versetzt und 20 min bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -72 °C (Ethanol/Trockeneis) gekühlt und mit 8.24 mL (84.0 mmol) 1,3-Difluorbenzol in 10 mL abs. THF versetzt und 30 min bei -72 °C gerührt. Anschließend wurden 3.40 mL (28.0 mmol) Diethylcarbonat in 200 mL abs. Benzol über einen Zeitraum von 30 min hinzugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde mit 100 mL Salzsäure (10 %) hydrolysiert und die wässr. Phase dreimal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die org. Phase wurde mit 200 mL Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 25 mL Cyclohexan/Methanol (3:1) versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert (Nebenprodukt). Bei dem Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand nochmal mit 15 mL Cyclohexan/Methanol (3:1) versetzt und über Nacht im Kühlschrank belassen. Der entstandene Niederschlag wurde wieder abfiltriert. Das Filtrat wurde nach Entfernen des Lösungsmittels (braunes Öl) mit ca. 5 mL *n*-Hexan versetzt, bis sich weiße Kristalle gebildet hatten. Diese wurden aus ca. 20 mL Trifluorethanol umkristallisiert. Es wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (5.94 g, 16.1 mmol, 58 %, Lit.:^[38] 10 %).



Smp.: 93 °C (Lit.:^[38] k. A.).

¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.30 (m, 3H, *H*-5), 6.88 (m, 6H, *H*-4), 4.52 (sept., ⁵*J*_{H-F} = 3.5 Hz, 1H, *H*-O) ppm.

12 Experimenteller Teil

^{13}C NMR (150.9 MHz, CD_2Cl_2): δ = 160.92 (q, d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 250.3 Hz, C-3), 130.18 (t, C-5), 120.80 (q, C-2), 112.60 (t, d, $^2J_{\text{C-F}}$ = 25.8 Hz, C-4), 74.34 (q, C-1) ppm.

^{19}F NMR (470.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = -110.48 ppm.

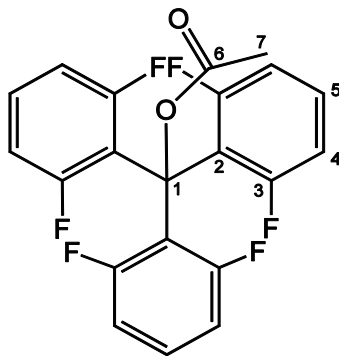
MS (EI): m/z (%) = 368 (5), 351 (10), 255 (100), 141 (86).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3610 (m), 3106 (w), 1619 (s), 1574 (s), 1457 (s), 1340 (m), 1232 (s), 970 (s), 891 (m), 785 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (DCM): λ_{max} (lg ϵ) = 271 (3.30), 266 (3.42) nm.

12.5.7.2 Synthese von Tris(2,6-difluorphenyl)methylacetat

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 1.00 g (2.72 mmol) Tris(2,6-difluorphenyl)methanol in 10 mL abs. Triethylamin gelöst und mit 100 mg (0.82 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin und 1.00 mL (10.6 mmol) Essigsäureanhydrid 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 50 mL Methanol versetzt, 30 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in ca. 300 mL Diethylether aufgenommen und die org. Phase dreimal mit je 150 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt (gelbliches Öl). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten (849 mg, 2.07 mmol, 76 %).



Smp.: 180 °C.

12 Experimenteller Teil

^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.29 (m, 3H, *H*-5), 6.84 (m, 6H, *H*-4), 2.07 (s, 3H, *H*-7) ppm.

^{13}C NMR (150.9 MHz, CD_2Cl_2): δ = 169.58 (q, C-6), 160.64 (q, d, $^1J_{\text{C-F}}$ = 252.4 Hz, C-3), 130.29 (t, C-5), 117.71 (q, C-2), 112.29 (t, d, $^2J_{\text{C-F}}$ = 25.4 Hz, C-4), 77.35 (q, C-1), 21.68 (p, C-7) ppm.

^{19}F NMR (470.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = -108.20 ppm.

MS (EI): m/z (%) = 410 (9), 368 (100), 351 (95), 254 (27), 238 (46), 219 (19), 141 (27).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3121 (w), 2922 (w), 1751 (s), 1618 (s), 1577 (m), 1466 (s), 1368 (m), 1202 (s), 1012 (s), 788 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_2$ calc.: C 61.47, H 2.95): C 62.24, H 2.72.

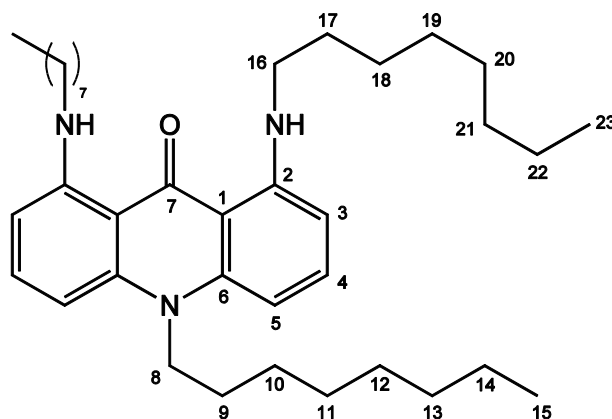
UV/Vis (DCM): λ_{max} (lg ϵ) = 271 (3.31), 266 (3.35) nm.

12.5.7.3 Synthese von 1,8-Bis(octylamino)-10-octyl-9-(10*H*)-acridon (Acridon)

Bei diesem Produkt handelt es sich um ein unerwartetes Nebenprodukt aus dem Versuch, aus dem fluorhaltigen Carbinol oder dessen acetylierter Variante eine TATA-Plattform zu synthetisieren. Es konnte bei diversen Synthesen isoliert werden, die unter folgenden Bedingungen abliefen:

Das fluorhaltige Carbinol bzw. das acetylierte Produkt wurde in NMP gelöst und bei ca. 220 °C einige Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über neutralem Aluminiumoxid mit Diethylether vorgereinigt und anschließend in einer weiteren Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit Diethylether und Cyclohexan (1:5) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

12 Experimenteller Teil



Smp.: 86 °C.

^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10.22 (t, J = 4.7 Hz, 2H, $H\text{-N}$), 7.37 (t, J = 8.4 Hz, 2H, $H\text{-2}$), 6.34 (d, J = 8.5 Hz, 2H, $H\text{-5}$), 6.26 (d, J = 8.3 Hz, 2H, $H\text{-3}$), 4.08 (t, J = 8.4 Hz, 2H, $H\text{-8}$), 3.21 (q, J = 7.0 Hz, 4H, $H\text{-16}$), 1.87 (quin., J = 8.0 Hz, 2H, $H\text{-9}$), 1.75 (quin., J = 7.3 Hz, 4H, $H\text{-17}$), 1.41 (m, 30H, $H\text{-10-14}$, $H\text{-18-22}$), 0.90 (m, 9H, $H\text{-15}$, $H\text{-23}$) ppm.

^{13}C NMR (150.9 MHz, CD_2Cl_2): δ = 184.08 (q, C-7), 152.92 (q, C-2), 144.29 (q, C-6), 134.56 (t, C-4), 108.54 (q, C-1), 101.02 (t, C-3), 99.03 (t, C-5), 48.41 (s, C-8), 43.58 (s, C-16), 32.31, 32.22, 30.09, 29.82, 29.37, 27.20, 26.91, 23.06 (C-10-14, C-18-22), 29.69 (s, C-17), 27.81 (s, C-9), 14.32 (p, C-15, C-23) ppm.

MS (EI): m/z (%) = 561 (100), 462 (73), 448 (71), 350 (24), 250 (17).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3225 (w), 2955 (m), 2921 (s), 2849 (m), 1621 (s), 1593 (s), 1528 (m), 1503 (s), 1467 (s), 1388 (m), 1246 (s), 1164 (m), 913 (m), 818 (m), 741 (m), 681 (m) cm^{-1} .

HR-MS: ($\text{C}_{37}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_3$, calc. 561.46581): 561.46466 (2.05 ppm).

UV/Vis (DCM): λ_{max} (lg ϵ) = 395 (4.34), 333 (4.23), 255 (4.88) nm.

12.6 Synthesen auf Quarzoberflächen

12.6.1 Synthese von (*E*)-12c-{4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]phenyl}-ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (Azobiphenyl-TATA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 6.00 mg (16.9 µmol) (*E*)-1-Phenyl-2-(4-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}phenyl)diazon in 70 mL abs. THF gelöst, mit 5.00 mg (89.1 µmol) frisch gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und 15 min mit Ultraschall behandelt. Währenddessen wurde die zuvor mit einer TATA-Monolage präparierte Quarzoberfläche mit abs. THF gespült und i. Vak. unter Wärmeinwirkung getrocknet. Anschließend wurde die Oberfläche für 10 s in die Reaktionslösung getaucht und mit Milli-q Wasser und THF gespült. Der Erfolg der Oberflächensynthese wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen, siehe Kapitel 10.2.

12.6.2 Synthese von (*E*)-12c-{4-[4-(Phenyldiazenyl)phenyl]phenyl}-ethinyl-4,8,12-Tris(3-hydroxypropyl)-4,8,12-triazatriangulen (Azobiphenyl-PropanolTATA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 9.00 mg (25.4 µmol) (*E*)-1-Phenyl-2-(4-{4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}phenyl)diazon in 70 mL abs. THF gelöst, mit 10.0 mg (178 µmol) frisch gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und 15 min mit Ultraschall behandelt. Währenddessen wurde die zuvor mit einer PropanolTATA-Monolage präparierte Quarzoberfläche mit abs. THF gespült und i. Vak. unter Wärmeinwirkung getrocknet. Anschließend wurde die Oberfläche für 30 s unter Ultraschallbehandlung in die Reaktionslösung getaucht, 3 min in reines THF gelegt und mit Milli-q Wasser und THF gespült. Der Erfolg der Oberflächensynthese wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen, siehe Kapitel 10.2.

13 Literatur

- [1] S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* **2015**, *18*, 10081-10206.
- [2] V. Balzani, A. Credi, B. Ferrer, S. Silvi, M. Venturi, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 1-27.
- [3] E. R. Kay, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* **2015**, *35*, 10218-10226.
- [4] T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *43*, 10662-10671.
- [5] N. Koga, Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *16*, 5498-5499.
- [6] B. L. Feringa, *Molecular Switches*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, FRG, **2001**.
- [7] U. Jung, O. Filinova, S. Kuhn, D. Zargarani, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2010**, *17*, 13913-13923.
- [8] U. Jung, M. Müller, N. Fujimoto, K. Ikeda, K. Uosaki, U. Cornelissen, F. Tucek, C. Bornholdt, D. Zargarani, R. Herges, O. Magnussen, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *2*, 366-375.
- [9] M. Müller, U. Jung, V. Gusak, S. Ulrich, M. Holz, R. Herges, C. Langhammer, O. Magnussen, *Langmuir* **2013**, *34*, 10693-10699.
- [10] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemPhysChem* **2008**, *2*, 202-220.
- [11] W. R. Browne, B. L. Feringa, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *1*, 407-428.
- [12] W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, K. G. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *22*, 6071-6082.
- [13] L. E. O'Leary, M. J. Rose, T. X. Ding, E. Johansson, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *27*, 10081-10090.
- [14] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *1*, 92-98.
- [15] S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *4*, 1074-1087.
- [16] R. W. Linton, M. L. Miller, G. E. Maciel, B. L. Hawkins, *Surf. Interface Anal.* **1985**, *4*, 196-203.

- [17] C. Haensch, S. Hoeppener, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 6, 2323-2334.
- [18] G. T. Carroll, G. London, T. F. Landaluce, P. Rudolf, B. L. Feringa, *ACS Nano* **2011**, 1, 622-630.
- [19] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 5, 1809-1825.
- [20] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, 140, 281.
- [21] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 4, 481-493.
- [22] U. Jung, B. Baisch, D. Kaminski, K. Krug, A. Elsen, T. Weineisen, D. Raffa, J. Stettner, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 152-158.
- [23] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Electron Transfer in Protein and Supramolecular Assemblies at Interfaces* **1997**, 1, 213-219.
- [24] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 4, 1103-1170.
- [25] K. Tamada, J. Nagasawa, F. Nakanishi, K. Abe, M. Hara, W. Knoll, T. Ishida, H. Fukushima, S. Miyashita, T. Usui, T. Koini, T. R. Lee, *Thin Solid Films* **1998**, 150-155.
- [26] R. Klajn, *Pure and Applied Chemistry* **2010**, 12, 2247-2279.
- [27] P. Ahonen, T. Laaksonen, D. J. Schiffrin, K. Kontturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 35, 4898-4901.
- [28] S. D. Evans, S. R. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, H. Wolf, *Langmuir* **1998**, 22, 6436-6440.
- [29] S. Imabayashi, N. Gon, T. Sasaki, D. Hobara, T. Kakiuchi, *Langmuir* **1998**, 9, 2348-2351.
- [30] A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A. K. Flatt, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Nano Lett* **2008**, 6, 1644-1648.
- [31] L. F. N. Ah Qune, H. Akiyama, T. Nagahiro, K. Tamada, A. T. S. Wee, *Applied Physics Letters* **2008**, 8, 83109.

- [32] F. L. Callari, S. Petralia, S. Conoci, S. Sortino, *New J. Chem.* **2008**, 11, 1899-1903.
- [33] J. Noh, M. Hara, *Langmuir* **2000**, 5, 2045-2048.
- [34] K. Tamada, H. Akiyama, T.-X. Wei, S.-A. Kim, *Langmuir* **2003**, 6, 2306-2312.
- [35] M. Han, D. Ishikawa, T. Honda, E. Ito, M. Hara, *Chem. Commun.* **2010**, 20, 3598-3600.
- [36] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kordel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Ruck-Braun, M. Wolf, P. Tegeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 29, 6242-6248.
- [37] D. Takamatsu, K. Fukui, S. Aroua, Y. Yamakoshi, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 16, 3655-3664.
- [38] J. Kubitschke, *Dissertation: Schaltbare Moleküle auf Oberflächen - das Plattform-Konzept* **2010**, CAU Kiel.
- [39] J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 26, 5041-5055.
- [40] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 2, 442-443.
- [41] S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 17, 4481-4487.
- [42] U. Jung, C. Schütt, O. Filinova, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 49, 25943-25948.
- [43] U. Jung, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Electrochimica Acta* **2013**, 22, 869-880.
- [44] F. L. Otte, S. Lemke, C. Schütt, N. R. Krekiahn, U. Jung, O. M. Magnussen, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 32, 11248-11251.
- [45] T. Tellkamp, J. Shen, Y. Okamoto, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 25, 5456-5461.

- [46] M. Hammerich, T. Rusch, N. R. Krekieh, A. Bloedorn, O. M. Magnussen, R. Herges, *ChemPhysChem* **2016**, 1870-1874.
- [47] J. C. Martin, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 11, 2252-2256.
- [48] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 19, 3432-3434.
- [49] A. Faldt, F. C. Krebs, N. Thorup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 11, 2219-2228.
- [50] P. Huszthy, K. Lempert, G. Simig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 9, 1351-1354.
- [51] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Chem. Eur. J.* **2001**, 8, 1773-1783.
- [52] C. Herse, D. Bas, F. C. Krebs, T. Bürgi, J. Weber, T. Wesolowski, B. W. Laursen, J. Lacour, *Angew. Chem.* **2003**, 27, 3270-3274.
- [53] C. Villani, B. Laleu, P. Mobian, J. Lacour, *Chirality* **2007**, 8, 601-606.
- [54] B. W. Laursen, *Triangulenium Salts* **2001**, University of Copenhagen.
- [55] E. Clar, D. G. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 11, 2667-2672.
- [56] B. W. Laursen, T. J. Sørensen, *J. Org. Chem.* **2009**, 8, 3183-3185.
- [57] C. Nicolas, J. Lacour, *Org. Lett.* **2006**, 19, 4343-4346.
- [58] S. V. Kulkarni, R. Schure, R. Filler, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 6, 1859-1864.
- [59] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6., überarb. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [60] P. Kirsch, *Modern fluoroorganic chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [61] F. Mongin, M. Schlosser, *Tetrahedron Letters* **1996**, 36, 6551-6554.
- [62] L. Gupta, A. C. Hoepker, K. J. Singh, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **2009**, 5, 2231-2233.
- [63] J. C. Riggs, A. Ramirez, M. E. Cremeens, C. G. Bashore, J. Candler, M. C. Wirtz, J. W. Coe, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 11, 3406-3412.
- [64] J. Burdon, H. S. Gill, I. W. Parsons, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 24, 1147-1148.

- [65] B. Laleu, C. Herse, B. W. Laursen, G. Bernardinelli, J. Lacour, *J. Org. Chem.* **2003**, *16*, 6304-6308.
- [66] B. Laleu, P. Mobian, C. Herse, B. W. Laursen, G. Hopfgartner, G. Bernardinelli, J. Lacour, *Angew. Chem.* **2005**, *12*, 1913-1917.
- [67] J. March, W. Plankl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, *4*, 460-464.
- [68] H. D. Zook, J. March, D. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *7*, 1617-1620.
- [69] J. R. Bour, J. C. Green, V. J. Winton, J. B. Johnson, *J. Org. Chem.* **2013**, *4*, 1665-1669.
- [70] J. E. Baekvall, R. E. Nordberg, J. E. Nystroem, T. Hoegberg, B. Ulf, *J. Org. Chem.* **1981**, *17*, 3479-3483.
- [71] C. Adam, A. Wallabregue, H. Li, J. Gouin, R. Vanel, S. Grass, J. Bosson, L. Bouffier, J. Lacour, N. Sojic, *Chem. Eur. J.* **2015**, *52*, 19243-19249.
- [72] J. Guin, C. Besnard, J. Lacour, *Org. Lett.* **2010**, *8*, 1748-1751.
- [73] J. Bosson, J. Gouin, J. Lacour, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *8*, 2824-2840.
- [74] R. M. Rich, M. Mummert, Z. Gryczynski, J. Borejdo, T. J. Sørensen, B. W. Laursen, Z. Foldes-Papp, I. Gryczynski, R. Fudala, *Anal Bioanal Chem* **2013**, *14*, 4887-4894.
- [75] E. Thyraug, T. J. Sørensen, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, B. W. Laursen, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *10*, 2160-2168.
- [76] P. Hammershøj, T. J. Sørensen, B.-H. Han, B. W. Laursen, *J. Org. Chem.* **2012**, *13*, 5606-5612.
- [77] M. J. Sabacky, C. S. Johnson, R. G. Smith, H. S. Gutowsky, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *9*, 2054-2058.
- [78] J. Reynisson, R. Wilbrandt, V. Brinck, B. W. Laursen, K. Norgaard, N. Harrit, A. M. Brouwer, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *10*, 763-773.
- [79] S. K. Narasimhan, D. J. Kerwood, L. Wu, J. Li, R. Lombardi, T. B. Freedman, Y.-Y. Luk, *J. Org. Chem.* **2009**, *18*, 7023-7033.

- [80] J. Reynisson, G. B. Schuster, S. B. Howerton, L. D. Williams, R. N. Barnett, C. L. Cleveland, U. Landman, N. Harrit, J. B. Chaires, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 8, 2072-2083.
- [81] M. Lofthagen, R. VernonClark, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Org. Chem.* **1992**, 1, 61-69.
- [82] F. C. Krebs, B. W. Laursen, I. Johannsen, A. Faldt, K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, N. Thorup, K. Boubekeur, *Acta Cryst. B* **1999**, 3, 410-423.
- [83] A. Shivalingam, M. A. Izquierdo, A. Le Marois, A. Vysniauskas, K. Suhling, M. K. Kuimova, R. Vilar, *Nat Commun* **2015**.
- [84] T. R. Battersby, R. VernonClark, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 30, 7048-7054.
- [85] J. Elm, J. Lykkebo, T. J. Sørensen, B. W. Laursen, K. V. Mikkelsen, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 34, 8744-8752.
- [86] B. W. Laursen, F. C. Krebs, M. F. Nielsen, K. Bechgaard, J. B. Christensen, N. Harrit, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 47, 12255-12263.
- [87] B. W. Laursen, J. Reynisson, K. V. Mikkelsen, K. Bechgaard, N. Harrit, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 8, 568-576.
- [88] M. Lofthagen, R. Chadha, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 23, 8785-8790.
- [89] D. Shi, C. Schwall, G. Sfintes, E. Thyraug, P. Hammershøj, M. Cárdenas, J. B. Simonsen, B. W. Laursen, *Chem. Eur. J.* **2014**, 23, 6853-6856.
- [90] D. Shi, G. Sfintes, B. W. Laursen, J. B. Simonsen, *Langmuir* **2012**, 23, 8608-8615.
- [91] A. Shivalingam, A. Vyšniauskas, T. Albrecht, A. J. P. White, M. K. Kuimova, R. Vilar, *Chem. Eur. J.* **2016**, 12, 4129-4139.
- [92] J. B. Simonsen, K. Kjær, P. Howes, K. Nørgaard, T. Bjørnholm, N. Harrit, B. W. Laursen, *Langmuir* **2009**, 6, 3584-3592.
- [93] J. B. Simonsen, F. Westerlund, D. W. Breiby, N. Harrit, B. W. Laursen, *Langmuir* **2011**, 2, 792-799.

- [94] T. J. Sørensen, B. W. Laursen, *J. Org. Chem.* **2010**, *18*, 6182-6190.
- [95] F. Westerlund, H. T. Lemke, T. Hassenkam, J. B. Simonsen, B. W. Laursen, *Langmuir* **2013**, *22*, 6728-6736.
- [96] F. Westerlund, J. Elm, J. Lykkebo, N. Carlsson, E. Thyrhaug, B. Akerman, T. J. Sorensen, K. V. Mikkelsen, B. W. Laursen, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *12*, 1963-1973.
- [97] N. J. Peters, *Dissertation: Synthesis and Properties of Ortho-Bridged Triarylmethyl Compounds* **1980**, Universität Illinois.
- [98] R. A. Chambers, D. E. Pearson, *J. Org. Chem.* **1963**, *11*, 3144-3147.
- [99] A. S. Kende, J. P. Rizzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *14*, 4247-4248.
- [100] J. Elm, J. Lykkebo, T. J. Sørensen, B. W. Laursen, K. V. Mikkelsen, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *43*, 12025-12033.
- [101] G. D. Figuly, C. K. Loop, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *2*, 654-658.
- [102] C. Nicolas, G. Bernardinelli, J. Lacour, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *11*, 1049-1056.
- [103] M. Watanabe, M. Date, M. Tsukazaki, S. Furukawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *1*, 36-41.
- [104] A. H. Pakiari, Z. Jamshidi, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *34*, 9212-9221.
- [105] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics, 93rd ed., 2012-2013*, CRC, Boca Raton, Fla., London, **2012**.
- [106] Y. Xue, X. Li, H. Li, W. Zhang, *Nat Commun* **2014**.
- [107] M. W. Rathke, A. Lindert, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *9*, 2318-2320.
- [108] J. K. Augustine, V. Vairaperumal, S. Narasimhan, P. Alagarsamy, A. Radhakrishnan, *Tetrahedron* **2009**, *48*, 9989-9996.
- [109] S. Ulrich, *Diplomarbeit: Synthese von triazatriangulierten Triphenylmethanen als Plattformen für die Herstellung von monomolekularen Schichten auf Gold* **2010**, CAU Kiel.

- [110] R. M. Rich, D. L. Stankowska, B. P. Maliwal, T. J. Sørensen, B. W. Laursen, R. R. Krishnamoorthy, Z. Gryczynski, J. Borejdo, I. Gryczynski, R. Fudala, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, 6, 2065-2075.
- [111] Demselben, *Annalen der Pharmacie* **1834**, 2-3, 311-314.
- [112] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 8, 4422-4437.
- [113] T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2003**, 9, 2037-2057.
- [114] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, 8, 1915-1925.
- [115] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 7, 3835-3853.
- [116] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, 11, 4139-4176.
- [117] Z. Yu, S. Hecht, *Chem. Commun.* **2016**, 6639-6653.
- [118] B.-C. Yu, Y. Shirai, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2006**, 44, 10303-10310.
- [119] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 11, 2201-2206.
- [120] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 8, 627-630.
- [121] F. D. Bellamy, K. Ou, *Tetrahedron Letters* **1984**, 8, 839-842.
- [122] J. Xie, C. T. Seto, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, 1, 458-473.
- [123] Z. Wei, X. Wang, A. Borges, M. Santella, T. Li, J. K. Sørensen, M. Vanin, W. Hu, Y. Liu, J. Ulstrup, G. C. Solomon, Q. Chi, T. Bjørnholm, K. Nørgaard, B. W. Laursen, *Langmuir* **2014**, 49, 14868-14876.
- [124] S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda, *Chem. Lett.* **2015**, 11, 1616-1618.
- [125] B. Laleu, M. S. Machado, J. Lacour, *Chem. Commun.* **2006**, 26, 2786-2788.
- [126] M. Hammerich, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2015**, 22, 11233-11236.
- [127] S. Ulrich, U. Jung, T. Strunskus, C. Schutt, A. Bloedorn, S. Lemke, E. Ludwig, L. Kipp, F. Faupel, O. Magnussen, R. Herges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 26, 17053-17062.
- [128] H. G. O. Becker, *Organikum*, 21 Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

- [129] U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tuczek, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2011**, *10*, 5899-5908.
- [130] S. Kuhn, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges, O. Magnussen, *Chem. Commun.* **2011**, *31*, 8880-8882.
- [131] H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Lemke, T. Rusch, C. Schutt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges, F. Tuczek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *41*, 22643-22650.
- [132] S. Lemke, S. Ulrich, F. Claußen, A. Bloedorn, U. Jung, R. Herges, O. M. Magnussen, *Surface Science* **2015**, 71-76.
- [133] N. R. Krekieh, M. Müller, U. Jung, S. Ulrich, R. Herges, O. M. Magnussen, *Langmuir* **2015**, *30*, 8362-8370.
- [134] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure and Applied Chemistry* **1965**, *3-4*, 371-392.
- [135] B. L. Frey, R. M. Corn, S. C. Weibel, *Handbook of Vibrational Spectroscopy* **2006**, 1042-1056.
- [136] J. Kattner, H. Hoffmann, *Handbook of Vibrational Spectroscopy* **2006**.
- [137] I. Zawisza, G. Wittstock, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Langmuir* **2007**, *18*, 9303-9309.
- [138] G. Friedbacher, H. Buber, *Surface and thin film analysis, 2nd. completely rev. and enl. ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, **op. 2011**.
- [139] R. Mendelsohn, G. Mao, C. R. Flach, *A Surface View on Membrane Structure, Dynamics and Applications* **2010**, *4*, 788-800.
- [140] T. Tellkamp, *Dissertation: Synthese neuer Photoschalter zur Funktionalisierung von Triazatriangulen auf Goldoberflächen* **2014**, CAU Kiel.
- [141] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *1*, 57-61.
- [142] G. Binnig, H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **1987**, *3*, 615-625.

- [143] P. A. Tipler, G. Mosca, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 2. dt. Aufl., Elsevier, Spektrum, Akad. Verl., München, Heidelberg, **2004**.
- [144] R. Wiesendanger, *Scanning probe microscopy and spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge [England], New York, **1994**.
- [145] P. W. Atkins, A. Höpfner, A. Schleitzer, *Physikalische Chemie*, 3., korrigierte Aufl, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], **2001**.
- [146] J. A. Stroscio, W. J. Kaiser, *Scanning tunneling microscopy*, Academic Press, Boston, **1993**.
- [147] A. Tkatchenko, *aktuelle Arbeiten* **2017**.
- [148] H. S. Nalwa, *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Calif, **2004**.
- [149] S. W. Hla, A. Kühnle, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Surface Science* **2000**, 1079-1084.
- [150] C. Nacci, S. C. Erwin, K. Kanisawa, S. Fölsch, *ACS Nano* **2012**, 5, 4190-4195.
- [151] W. Auwarter, K. Seufert, F. Bischoff, D. Eciija, S. Vijayaraghavan, S. Joshi, F. Klappenberger, N. Samudrala, J. V. Barth, *Nat Nano* **2012**, 1, 41-46.
- [152] T. Kumagai, F. Hanke, S. Gawinkowski, J. Sharp, K. Kotsis, J. Waluk, M. Persson, L. Grill, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 24, 246101.
- [153] T. Kumagai, F. Hanke, S. Gawinkowski, J. Sharp, K. Kotsis, J. Waluk, M. Persson, L. Grill, *Nat Chem* **2014**, 1, 41-46.
- [154] P. Liljeroth, J. Repp, G. Meyer, *Science* **2007**, 5842, 1203-1206.
- [155] J. Henzl, K. Boom, K. Morgenstern, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 31, 11501-11504.
- [156] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Vierte, völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2003**.
- [157] R. Berndt, J. Kroger, N. Neel, G. Schull, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 5, 1022-1032.

- [158] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy, 2nd ed.*, Springer, Berlin, New York, **1996**.
- [159] J. Stöhr, *NEXAFS spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, New York, **1992**.
- [160] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 6, 132-148.
- [161] D. Brete, D. Przyrembel, C. Eickhoff, R. Carley, W. Freyer, K. Reuter, C. Gahl, M. Weinelt, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, 39, 394015.
- [162] R. Schmidt, E. McNellis, W. Freyer, D. Brete, T. Gießel, C. Gahl, K. Reuter, M. Weinelt, *Appl. Phys. A* **2008**, 2, 267-275.
- [163] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical surface analysis, 2. ed.*, J. Wiley, Chichester, New York, **1996**.
- [164] B. Watts, L. Thomsen, P. C. Dastoor, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2006**, 2, 105-120.
- [165] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, 1, 1-155.
- [166] M. Barber, J. A. Connor, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. Schwarz, M. Stacey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, 551-558.
- [167] P. Brant, L. S. Benner, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1979**, 12, 3422-3427.
- [168] S. Hoste, D. F. Van De Vondel, G. P. Van Der Kelen, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1979**, 3, 191-195.
- [169] W. F. Bergerson, J. A. Mulder, R. P. Hsung, X.-Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 2, 454-455.
- [170] H. G. Huang, Z. H. Wang, G. Q. Xu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 33, 12560-12567.
- [171] M. H. Qiao, Y. Cao, J. F. Deng, G. Q. Xu, *Chemical Physics Letters* **2000**, 5-6, 508-512.
- [172] J. Lahiri, L. Isaacs, J. Tien, G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **1999**, 4, 777-790.
- [173] H. H. J. Persson, W. R. Caseri, U. W. Suter, *Langmuir* **2001**, 12, 3643-3650.
- [174] A. L. Furst, M. G. Hill, J. K. Barton, *Langmuir* **2013**, 52, 16141-16149.

- [175] D. Prim, F. Rebeaud, V. Cosandey, R. Marti, P. Passeraub, M. Pfeifer, *Molecules* **2013**, 8, 9833-9849.
- [176] I. Singh, C. Wendeln, A. W. Clark, J. M. Cooper, B. J. Ravoo, G. A. Burley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 9, 3449-3457.
- [177] A. D. de Araújo, J. M. Palomo, J. Cramer, M. Köhn, H. Schröder, R. Wacker, C. Niemeyer, K. Alexandrov, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2006**, 2, 302-307.
- [178] A. R. Kuzmyn, A. de los Santos Pereira, O. Pop-Georgievski, M. Bruns, E. Brynda, C. Rodriguez-Emmenegger, *Polym. Chem.* **2014**, 13, 4124-4131.
- [179] C. Wendeln, A. Heile, H. F. Arlinghaus, B. J. Ravoo, *Langmuir* **2010**, 7, 4933-4940.
- [180] B. Yameen, C. Rodriguez-Emmenegger, C. M. Preuss, O. Pop-Georgievski, E. Verveniots, V. Trouillet, B. Rezek, C. Barner-Kowollik, *Chem. Commun.* **2013**, 77, 8623-8625.
- [181] M. N. Yousaf, M. Mrksich, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 17, 4286-4287.
- [182] H. Seto, M. Takara, C. Yamashita, T. Murakami, T. Hasegawa, Y. Hoshino, Y. Miura, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 10, 5125-5133.
- [183] J. Zhu, C. Waengler, R. B. Lennox, R. Schirmacher, *Langmuir* **2012**, 13, 5508-5512.
- [184] B. Schyrr, S. Pasche, G. Voirin, C. Weder, Y. C. Simon, E. J. Foster, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 15, 12674-12683.
- [185] V. S. Khire, T. Y. Lee, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2007**, 16, 5669-5677.
- [186] J. Escorihuela, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Advanced Materials Interfaces* **2015**, 1500135.
- [187] S. Ko, G. Han, J. K. Lee, *Tetrahedron Letters* **2015**, 24, 3721-3731.
- [188] J. Heesemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 7, 2176-2181.
- [189] K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wei, *Langmuir* **2002**, 13, 5239-5246.

- [190] S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *52*, 16430-16433.
- [191] C. F. Zinola, A. M. Castro Luna, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *1–2*, 37-46.
- [192] D. A. Outka, R. J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *6*, 1708-1714.
- [193] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, *3*, 316-318.
- [194] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der organischen Chemie*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**.
- [195] P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **1982**, *17*, 3391-3395.
- [196] F. Chesneau, H. Hamoudi, B. Schüpbach, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *11*, 4773-4782.
- [197] S. Zarwell, K. Rück-Braun, *Tetrahedron Letters* **2008**, *25*, 4020-4025.
- [198] R. Belcher, A. J. Nutten, W. I. Stephen, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1334-1337.

14 Anhang

14.1 Zusatzinformationen zu den Veröffentlichungen

UV/VIS spectroscopy studies of the photoisomerization kinetics in self-assembled azobenzene-containing adlayers - Supporting Information -

N. R. Krekieh,† M. Müller,† U. Jung,† S. Ulrich,‡ R. Herges,‡ and O. M.
Magnussen*,†

*Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
Leibnizstr. 19, 24118 Kiel, Germany, and Otto-Diels-Institut für Organische Chemie,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany*

E-mail: magnussen@physik.uni-kiel.de

KEYWORDS: molecular switches, photoswitching, azobenzene, thiols, platform concept, self-assembled monolayers (SAMs), UV/VIS spectroscopy, (photoswitching) kinetics

*To whom correspondence should be addressed

†Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Leibnizstr. 19, 24118 Kiel, Germany

‡Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel, Germany

Calculation of absorbance changes

We consider the case of an electromagnetic wave with field vector \mathbf{E} , impinging at an angle α with respect to the surface normal, and an ensemble of N molecules with a transition dipole moment \mathbf{p} , oriented at an angle Θ with respect to the surface normal. The orientation of the molecules within the surface plane is assumed to be isotropic. The absorption probability is proportional to

$$W = \int |\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}|^2 dV \quad (1)$$

For s-polarized light (which includes the special case of normal incidence), the ensemble average is

$$W_s = \frac{1}{2} N \cdot \sin^2 \Theta \cdot p^2 \cdot E^2 \quad (2)$$

Comparison with the corresponding quantity for fully isotropically oriented molecules in solution

$$W_{sol} = \frac{1}{3} N \cdot p^2 \cdot E^2 \quad (3)$$

results in a correction factor for orientation effects of

$$f_{or,s} = \frac{3}{2} \sin^2 \Theta \quad (4)$$

For p-polarized light both contributions parallel and normal to surface have to be considered resulting in

$$W_p = N \cdot \left[\frac{1}{2} \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \Theta + \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \Theta \right] p^2 E^2 \quad (5)$$

and a correction factor of

$$f_{or,p} = \frac{3}{2} \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \Theta + 3 \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \Theta \quad (6)$$

For unpolarized light as in our study the average of $f_{or,s}$ and $f_{or,p}$ has to be used.

For a more precise determination of the optical properties of the molecules in the SAMs detailed calculations of the sample transmittance via the Jones matrix method were performed¹. Here, a multilayer system, consisting of the 1 mm quartz glass substrate, the 10 nm Au film, and the 1 nm thick SAM was considered. For the substrate and Au film literature values for the complex index of refraction $n + i \cdot k$ at 350 nm were used. The optical parameters of the SAM were estimated as follows: The index of refraction n was estimated from refraction data obtained for an azobenzene-containing polymer film² and correcting for the lower azobenzene density in the SAM as compared to the reference substance. According to these data *trans* and *cis* state differ by only $\Delta n = 0.003$. The influence on this small change on the transmittance was negligibly small, within the precision of the calculations identical values were obtained for a constant n . Furthermore, using the data in² (obtained at 600 nm) probably overestimates the refractive index changes in our experiment, since here a wavelength close to the absorption maximum was employed where n should not change during photoisomerization³. The imaginary part of the index of refraction can be determined from the extinction ϵ of the free molecules via

$$k = \epsilon \cdot c \cdot \lambda \cdot \frac{\ln 10}{4\pi} \quad (7)$$

In the numerical calculations we calculated the concentration in the SAM $c = \Gamma/1 \text{ nm}$ from the surface density Γ and used the experimental ϵ values determined for the *trans* and the *cis* saturated state of the compounds in solvent, multiplied by the appropriate correction

factor f_{or} for the orientation of the transition dipole moment.

Supplementary data

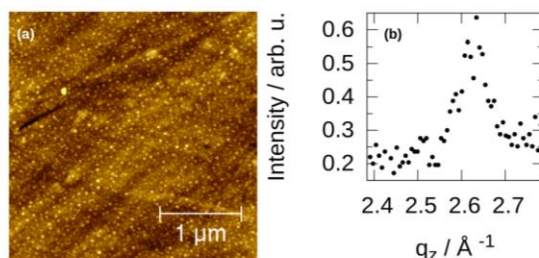


Figure 1: a) $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ topography image of a 10 nm gold thin film (Phasis Sàrl), obtained with Tapping mode AFM under ambient conditions, results in < 1 nm RMS roughness. b) Specular XRD scan of the gold thin film (Phasis Sàrl) showing the Au(111) Bragg reflection.

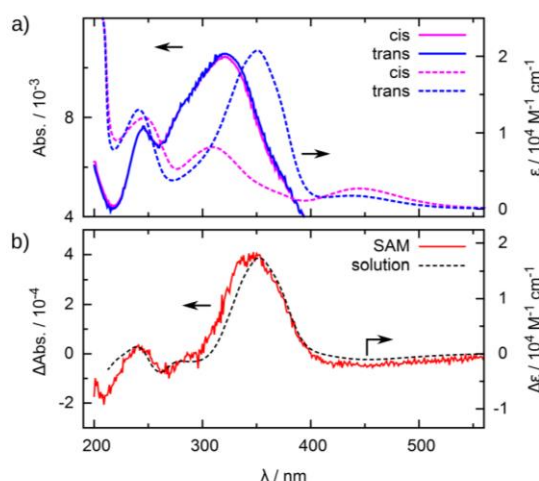


Figure 2: Absorption spectra of a **1b** SAM on Au (solid lines) and molecular extinction coefficient of compound **1b**, obtained for 0.1 mM solution in DCM (dashed lines). (a) Spectroscopic data for the photostationary state after irradiation with blue ($\lambda = 450$ nm, DCM: 4 mW cm^{-2} , SAM: 0.92 mW cm^{-2}) and with UV ($\lambda = 365$ nm, DCM: 4.4 mW cm^{-2} , SAM: 0.97 mW cm^{-2}) light, corresponding to the *trans* and *cis* saturated state, respectively. (b) Difference spectra $\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_{trans}(\lambda) - \epsilon_{cis}(\lambda)$ for **1b** in DCM solution and in the SAM ($\Delta\text{Abs.}$).

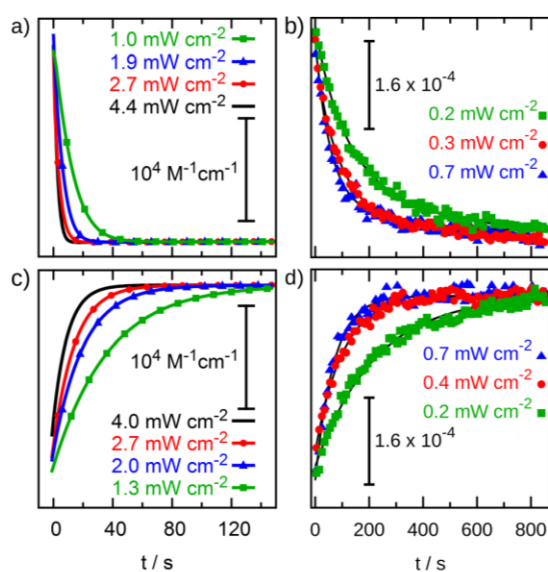


Figure 3: Photoisomerization kinetics of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of the (a, b) *trans-cis* and the (c, d) *cis-trans* transition of (a, c) a 0.1 mM **1b** DCM solution and (b, d) the **1b** SAM at different irradiation intensities. Fits of the data by a simple exponential decay are indicated as lines.

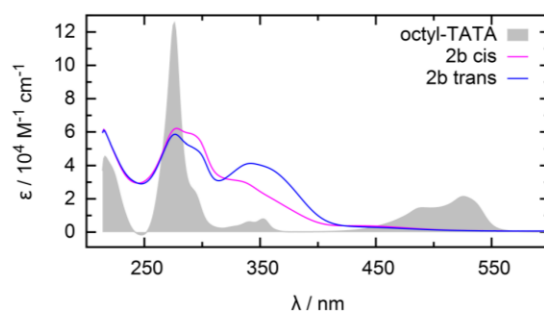


Figure 4: Extinction spectrum of the pure TATA platform cation dissolved in DCM (grey area) compared to the *trans* (violet) and *cis* (blue) photostationary state of a 0.1 mM **2b** DCM solution.

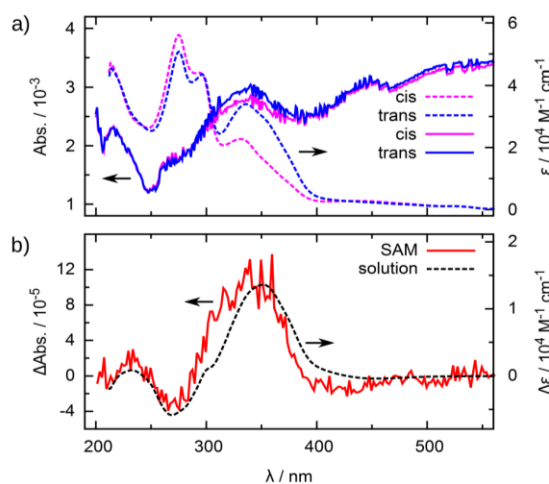


Figure 5: Absorption of a **2a** SAM on Au (solid lines) and molecular extinction coefficient of compound **2a**, obtained from 0.1 mM solution in DCM (dashed lines). (a) Spectroscopic data for the photostationary state after irradiation with blue ($\lambda = 450$ nm, DCM: 4 mW cm^{-2} , SAM: 0.92 mW cm^{-2}) and with UV ($\lambda = 365$ nm, DCM: 4.4 mW cm^{-2} , SAM: 0.97 mW cm^{-2}) light, corresponding to the *trans* and *cis* saturated state, respectively. (b) Difference spectra $\Delta\epsilon(\lambda) = \epsilon_{trans}(\lambda) - \epsilon_{cis}(\lambda)$ for **2a** in DCM solution and in the SAM ($\Delta\text{Abs.}$).

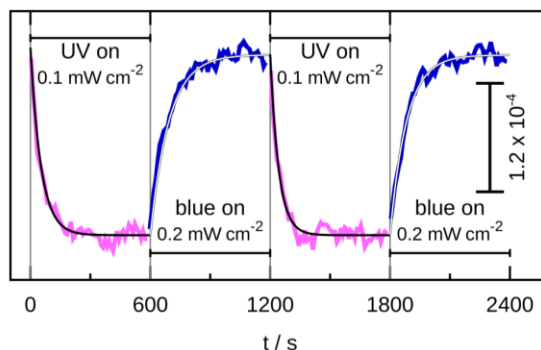


Figure 6: Photoisomerization kinetics of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of a **2b** SAM on a 10 nm thin gold film using alternating UV and blue light irradiation in order to reach the photo stationary *cis* or *trans* state.

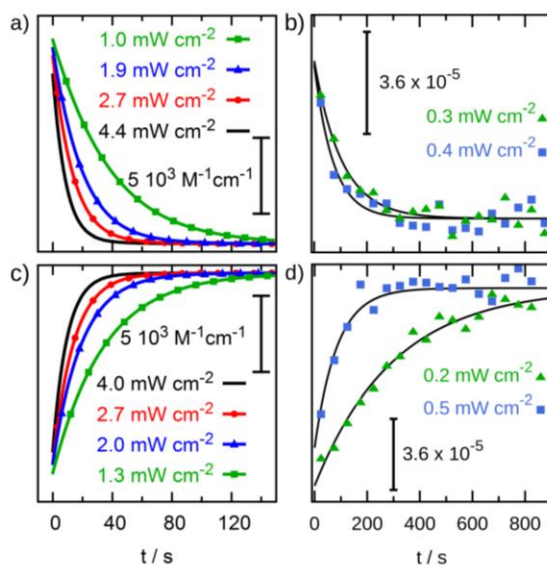


Figure 7: Photoisomerization kinetics of the absorption change at $\lambda = 350$ nm of the (a, b) *trans-cis* and the (c, d) *cis-trans* transition of (a, c) a 0.1 mM **2a** DCM solution and (b, d) the **2a** SAM at different irradiation intensities. Fits of the data by an exponential decay are indicated as lines.

Table 1: Experimentally determined absorption changes of the $\pi - \pi^*$ peak in the SAM upon UV irradiation of the compounds **1a**, **1b**, **2a** and **2b**.

	ΔAbs of different sampels / 10^{-4}
1a	12.4, 7.0, 7.7
1b	4
2a	1.7, 4.0, 4.6, 2.8, 2.0, 1.3
2b	6.1, 1.3, 3.4, 3.6, 3.1, 1.3

Computational Details

The transition dipole for the $\pi - \pi^*$ transition of azobenzene was calculated with the Gaussian(R) 03 program at the TD-B3LYP/6-31+G* level of theory⁴. Log file excerpt of the TD-DFT calculation of *trans*-Azobenzene.

Coordinates:

C	-4.53548	-0.20039	0.
C	-4.0144	1.09454	0.
C	-2.63376	1.28652	0.
C	-1.76829	0.18453	0.
C	-2.29432	-1.11922	0.
C	-3.67177	-1.30364	0.
N	-0.38481	0.49927	0.
N	0.38481	-0.49927	0.
C	1.76829	-0.18453	0.
C	2.63376	-1.28652	0.
C	2.29432	1.11922	0.
C	3.67177	1.30364	0.
C	4.53548	0.20039	0.
C	4.0144	-1.09454	0.
H	-5.61127	-0.35409	0.
H	-4.68158	1.95202	0.
H	-2.19838	2.28123	0.
H	-1.60935	-1.95962	0.
H	-4.08087	-2.3106	0.
H	2.19838	-2.28123	0.
H	1.60935	1.95962	0.
H	4.08087	2.3106	0.
H	5.61127	0.35409	0.
H	4.68158	-1.95202	0.

Electric dipole moments:

Ground to excited state Transition electric dipole moments (Au):

state	X	Y	Z	Osc.
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	2.9015	0.1518	0.0000	0.7555
3	0.6270	-0.4400	0.0000	0.0579
4	0.0001	-0.0001	0.0000	0.0000
5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	0.0000	0.0000	0.0024	0.0000
8	0.0000	0.0000	-0.0735	0.0007
9	-0.9334	0.6618	0.0000	0.1715
10	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
11	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
12	0.0000	0.0000	0.0702	0.0007
13	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
14	0.0000	0.0000	-0.0692	0.0007
15	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Excitation energies and oscillator strengths:

Excited State 1: Singlet-A 2.5997 eV 476.92 nm f=0.0000

47 -> 49 0.66572

This state for optimization and/or second-order correction. Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

14 Anhang

Excited State 2: Singlet-A 3.6530 eV 339.40 nm $f=0.7555$

48 -> 49 0.63061

Excited State 3: Singlet-A 4.0305 eV 307.62 nm $f=0.0579$

46 -> 49 0.66722

48 -> 50 0.17866

Excited State 4: Singlet-A 4.0319 eV 307.51 nm $f=0.0000$

45 -> 49 0.67347

48 -> 51 0.16186

Excited State 5: Singlet-A 4.7271 eV 262.28 nm $f=0.0000$

44 -> 49 0.64284

48 -> 52 0.20919

Excited State 6: Singlet-A 5.0454 eV 245.74 nm $f=0.0000$

47 -> 50 0.70578

Excited State 7: Singlet-A 5.1279 eV 241.78 nm $f=0.0000$

47 -> 51 0.70485

Excited State 8: Singlet-A 5.3379 eV 232.27 nm $f=0.0007$

47 -> 52 0.69931

Excited State 9: Singlet-A 5.3461 eV 231.91 nm $f=0.1715$

45 -> 52 -0.21496

46 -> 49 -0.12622

14 Anhang

46 -> 57 0.10405

48 -> 50 0.62858

Excited State 10: Singlet-A 5.3880 eV 230.11 nm f=0.0000

45 -> 49 -0.11457

45 -> 57 0.10693

46 -> 52 -0.23587

48 -> 51 0.62517

Excited State 11: Singlet-A 5.8207 eV 213.01 nm f=0.0000

45 -> 50 0.21026

46 -> 51 0.19040

47 -> 53 -0.26077

48 -> 52 0.55228

Excited State 12: Singlet-A 5.9345 eV 208.92 nm f=0.0007

48 -> 53 0.69589

Excited State 13: Singlet-A 6.0515 eV 204.88 nm f=0.0000

44 -> 53 -0.11745

48 -> 54 0.69440

Excited State 14: Singlet-A 6.0636 eV 204.47 nm f=0.0007

40 -> 49 -0.10830

43 -> 49 0.68294

Excited State 15: Singlet-A 6.0671 eV 204.36 nm f=0.0000

45 -> 50 0.19347

47 -> 53 0.62117

47 -> 56 -0.10807

48 -> 52 0.16277

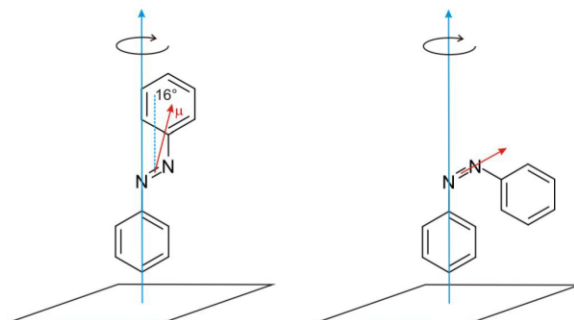


Figure 8: left: π - π^* transition dipole moment (TDM) μ of the *trans* azobenzene. right: TDM of the *cis* azobenzene

References

- (1) Humlíček, J. In *Handbook of Ellipsometry*; Tompkins, H. G., Irene, E. A., Eds.; William Andrew Publishing, 2005.
- (2) Barley, S. H.; Gilbert, A.; Mitchell, G. R. Photoinduced Reversible Refractive-index Changes in Tailored Siloxane-based Polymers. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 481–482.
- (3) Elbahri, M.; Zillohu, A. U.; Gothe, B.; Hedayati, M. K.; Abdelaziz, R.; El-Khozondar, H. J.; Bawa'aneh, M.; Abdelaziz, M.; Lavrinenko, A.; Zhukovsky, S.; Homaeigohar, S. Specular Reflection by Oscillating Photochromic Molecules with Tailored Photoswitchable Brewster Wavelength and Molecular Photonic Coupling. *Light Sci. Appl.* **2015**, *1*.
- (4) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr., T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

Supporting Information

Monitoring the reversible photoisomerization of an azobenzene- functionalized molecular triazatriangulene platform on Au(111) by IRRAS

*Hanne Jacob^a, Sandra Ulrich^b, Ulrich Jung^c, Sonja Kuhn^c, Talina Rusch^c, Christian Schütt^b,
Finn Petersen^a, Thomas Strunskus^d, Olaf Magnussen^c, Rainer Herges^{*b} and Felix Tuczek^{*a}*

^aInstitut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Max-Eyth-Str.2,
24118 Kiel, Germany

^bInstitut für Organische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 4
24098 Kiel, Germany

^cInstitut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität Kiel,
Leibnizstraße 11-19, 24118 Kiel, Germany

^dTechnische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kaiserstraße 2, 24143 Kiel,
Germany

Corresponding authors:

RH: Email: rherges@ac.uni-kiel.de

FT: E-Mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de, fax: +49 431 880-1523

Table S1. Cartesian coordinates of the optimized structure for methoxy-azo-TATA (propyl side chains) *trans*.

XYZ file

90

Energy = -2008.147853891 Basis = RB3LYP 6-31++G(d,p), Charge 0, Singlet

C	3.9673356	1.9951678	-1.1887097
N	3.7169768	1.3405710	-2.4086399
C	3.7131519	-0.0668466	-2.4518879
C	3.4349548	-0.7880758	-1.2661601
C	3.0133737	-0.0367514	-0.0061244
C	3.7006529	1.3249226	0.0282536
C	3.9542420	1.9493814	1.2730930
N	3.6801526	1.2418173	2.4595123
C	3.6745915	-0.1646937	2.4406177
C	3.4197272	-0.8422233	1.2252023
C	3.9953742	-0.7846636	-3.6402232
C	3.9617283	-2.1833473	-3.6308746
C	3.6765189	-2.9030012	-2.4655329
C	3.4198689	-2.2026837	-1.2623749
N	3.1501584	-2.8869616	-0.0631139
C	3.4133347	-2.2563100	1.1683781
C	4.4832745	3.3137774	-1.1557025
C	4.7376452	3.9215787	0.0783031
C	4.4926374	3.2598209	1.2864429
C	3.9199662	-0.9168163	3.6151050
C	3.9244731	-2.3140732	3.5478931
C	3.6873274	-2.9920968	2.3470260
H	4.2684892	-0.2632361	-4.5677117
H	4.1851983	-2.7312646	-4.5611776

14 Anhang

H	3.6783410	-4.0006821	-2.4917989
H	4.7089262	3.8559465	-2.0834539
H	5.1620113	4.9388512	0.1001290
H	4.7501611	3.7580256	2.2308774
H	4.1398821	-2.8960283	4.4591902
H	3.7457855	-4.0888963	2.3306655
C	1.5395275	0.1368587	-0.0092328
C	0.3142937	0.2581117	-0.0072291
C	-1.1061037	0.3759060	-0.0027081
C	-1.9273026	-0.7891121	-0.0282530
C	-1.7388457	1.6470235	0.0292178
C	-3.3153636	-0.6888109	-0.0212981
C	-3.9392960	0.5843966	0.0117210
C	-3.1313382	1.7446929	0.0362505
N	-5.3314493	0.7955394	0.0225559
N	-6.0377652	-0.2632053	0.0014276
C	-7.4272127	-0.0607840	0.0123860
C	-8.2286471	-1.2221207	-0.0122266
C	-9.6267420	-1.1424768	-0.0046416
C	-10.2486621	0.1253174	0.0286955
C	-9.4498687	1.2991877	0.0540267
C	-8.0638815	1.2095175	0.0460325
H	-1.4396372	-1.7774700	-0.0536940
H	-1.1153166	2.5545635	0.0484612
H	-3.9588734	-1.5813929	-0.0405844
H	-3.6382875	2.7225928	0.0615738
H	-7.7172762	-2.1976837	-0.0380395
H	-10.2215949	-2.0673638	-0.0246384
H	-9.9651727	2.2727876	0.0800961
H	-7.4282772	2.1078192	0.0652199

14 Anhang

H	4.1296223	-0.4197847	4.5715869
C	3.4552273	1.9397525	3.7253146
H	4.2326132	1.6585721	4.4745531
H	3.5867375	3.0228196	3.5446912
C	2.6509254	-4.2605835	-0.1200996
H	3.3775654	-4.9245717	-0.6456328
H	2.5860855	-4.6416637	0.9157392
C	3.5206291	2.1376046	-3.6195277
H	4.4212792	2.7610896	-3.8322007
H	3.4253339	1.4415171	-4.4734828
O	-11.5906685	0.3266612	0.0390498
C	-12.4535041	-0.7960901	0.0151910
H	-12.3122175	-1.4050793	-0.9088674
H	-12.3043017	-1.4495288	0.9070105
H	-13.4856422	-0.3915861	0.0295559
C	1.2569513	-4.3769422	-0.7602882
H	1.2813339	-3.9625341	-1.7919614
H	0.5544843	-3.7329256	-0.1832331
C	2.2571087	3.0138521	-3.5753674
H	2.3026013	3.6955753	-2.6974438
H	1.3792593	2.3502264	-3.4077246
C	2.0742162	3.8279616	-4.8592742
H	1.1515239	4.4460408	-4.8136401
H	2.9306810	4.5189419	-5.0313937

14 Anhang

Table S2. Raman band positions and assignments for methoxy-azo-TATA (propyl side chains) *trans*. The frequencies are given in wavenumbers (cm^{-1}) obtained from bulk Raman, calculated and SERS spectra. Mode numbers derive from the Gaussian frequency calculation (RB3LYP 6-31++G(d,p)).

Peak #	Mode No.	Calc. freq. uncorrected	Calc. freq. corrected	Calc. Intensity	Bulk freq.	SERS freq.	Assignment
	223	2301.8	2197.1	16040.9	2202	2198	Alkine stretching
30	219	1647.5	1590.6	4248.4	1598	1598	C=C stretching Ph _{top}
35	212	1547.1	1497.5	8318.3	1495	1493	N=N stretching. C-H bending Ph
43	204	1509.1	1462.2	9126.1	-	1485	C-H bending CH ₃ Methoxy
44	201	1505.9	1459.3	9093.8	1453	1452	C-H bending CH ₃ Methoxy
47	188	1456.8	1413.7	3849.1	1418	1417	C=C ring deformation Ph _{top}
	187	1442.3	1400.4	3711.0	1403	1403	C=C ring deformation Ph _{bot}
52	177	1371.9	1335.1	160.8	1363	-	C=C ring deformation, Ph _{top}
	173	1341.3	1306.7	620.6	1311	1312	C=C ring deformation, Ph _{bot}
	166	1322.9	1289.7	477.8	1302	1304	C-H bending Ph _{top}
	164	1305.2	1273.2	110.5	1287	-	C=C ring deformation Ph _{TATA}
	160	1281.2	1251.0	1797.6	1253	1253	C-Alkine stretching
55	154	1262.6	1233.7	17.0	1234	-	C-H twisting. Alkyl _{TATA}
56	153	1219.0	1193.3	4146.1	1188	1190	C-H bending Ph _{top} , Ph _{bot}
61	140	1163.4	1141.8	12937.3	1140	1140	C-H bending Ph _{top} , Ph _{bot}
	137	1125.2	1106.4	242.4	1103	1108	C-H bending Ph _{top} , Ph _{bot}
64	123	1011.4	1000.8	270.3	991	998	C _{tertTATA} -Alkine stretching

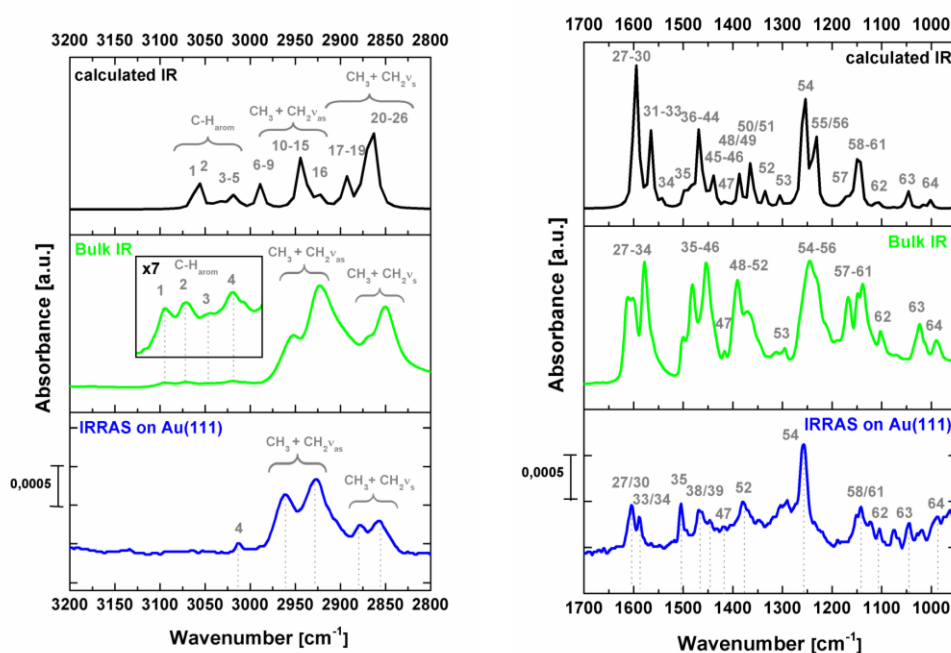


Figure S1. IR data of methoxy-azo-TATA. Left: CH-stretching vibration region, right: fingerprint region. The spectra in the top panels show the calculated, the spectra in the middle the bulk and the blue spectra at the bottom the IRRAS data of the surface-adsorbed monolayer. Band numbers correspond to Table S3.

14 Anhang

Table S3. Infrared vibrational band assignments for methoxy-azo-TATA (propyl side chains) *trans*. The vibrational frequencies are given in wavenumbers (cm^{-1}) obtained from ATR, calculated and IRRAS. Mode numbers derive from the Gaussian frequency calculation (RB3LYP 6-31++G(d,p)). The orientation of the transition dipole moment (TDM) is given with respect to the surface plane (perpendicular: \perp , parallel: \parallel and neither totally parallel nor totally perpendicular: $/$). *For broad features the experimental frequency regime is indicated instead of exact wavenumbers

Peak #	Mode No.	Calc. freq. uncorrected	Calc. freq. corrected	Calc. Intensity	Bulk freq./ regime*	IRRAS freq.	TDM	Assignment
	264	3234.2	3061.4	8.0			$/$	C-H stretching Ph_{TATA}
	263	3233.8	3061.0	10.8			\parallel	C-H stretching Ph_{TATA}
	262	3233.5	3060.8	15.5			\parallel	C-H stretching Ph_{TATA}
	261	3229.8	3057.4	19.8			\parallel	C-H stretching Ph_{TATA}
	260	3229.7	3057.2	8.7			\parallel	C-H stretching Ph_{TATA}
	259	3228.9	3056.5	12.1			\perp	C-H stretching Ph_{top}
1	258	3228.1	3055.7	10.2	C-H_{arom}	-	$/$	C-H stretching Ph_{top}
2	257	3227.8	3055.5	13.0	C-H_{arom}	-	\parallel	C-H stretching Ph_{TATA}
	256	3227.1	3054.8	2.2			$/$	C-H stretching Ph_{bot}
	255	3213.0	3041.8	7.8			$/$	C-H stretching Ph_{bot}
	254	3205.0	3034.3	3.0			$/$	C-H stretching Ph_{top}
	253	3202.6	3032.1	8.5			$/$	C-H stretching Ph_{top}
	252	3200.2	3029.9	6.6			$/$	C-H stretching Ph_{bot}
	251	3197.7	3027.6	8.6			\perp	C-H stretching Ph_{bot}
3	250	3186.0	3016.7	13.8	C-H_{arom}	3014	$/$	C-H stretching Ph_{TATA}
4	249	3185.7	3016.5	16.5	C-H_{arom}		$/$	C-H stretching Ph_{TATA}
5	248	3185.4	3016.2	17.1	C-H_{arom}	-	$/$	C-H stretching Ph_{TATA}

14 Anhang

6	247	3156.9	2989.7	16.7	CH ₂ v _{as}	-		C-H stretching Alkyl _{TATA}
7	246	3156.4	2989.3	25.8	CH ₃ v _{as}	CH ₃ v _{as}	⊥	C-H stretching CH ₃ -methoxy
8	245	3155.9	2988.8	15.2	CH ₂ v _{as}	CH ₂ v _{as}	/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
9	244	3154.4	2987.4	15.1	CH ₂ v _{as}	-		C-H stretching Alkyl _{TATA}
10	243	3108.8	2945.2	29.6	CH ₃ v _{as}	CH ₃ v _{as}	/	C-H stretching CH ₃ -Alkyl _{TATA}
11	242	3108.4	2944.8	29.2			/	C-H stretching CH ₃ -Alkyl _{TATA}
12	241	3108.2	2944.6	29.4			/	C-H stretching CH ₃ -Alkyl _{TATA}
13	240	3104.4	2941.1	32.5	CH ₂ v _{as}	CH ₂ v _{as}	/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
14	239	3104.3	2941.0	36.1			/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
15	238	3104.1	2940.9	36.8			/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
16	237	3087.4	2925.4	34.5	CH ₃ v _{as}	-		C-H stretching CH ₃ -methoxy
	236	3082.1	2920.4	5.0			/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
	235	3081.6	2919.9	5.3			/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
	234	3081.5	2919.9	6.0			/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
17	233	3054.5	2894.8	30.7	CH ₂ v _s	CH ₂ v _s	/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
18	232	3053.5	2893.9	30.8			/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
19	231	3051.2	2891.8	36.0			/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
20	230	3030.6	2872.7	39.2	CH ₃ v _s	-		C-H stretching CH ₃ -Alkyl _{TATA}
21	229	3030.3	2872.4	53.3	CH ₃ v _s	-		C-H stretching CH ₃ -Alkyl _{TATA}
22	228	3030.1	2872.2	68.5	CH ₃ v _s	-		C-H stretching CH ₃ -Alkyl _{TATA}
23	227	3021.6	2864.3	97.0	CH ₃ v _s	CH ₃ v _s	/	C-H stretching CH ₃ -methoxy
24	226	3019.4	2862.3	45.5	CH ₂ v _s	CH ₂ v _s	/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
25	225	3017.9	2860.9	46.8			/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
26	224	3016.9	2860.0	44.8			/	C-H stretching Alkyl _{TATA}
	223	2301.8	2197.1	28.9			⊥	Alkine stretching

14 Anhang

27	222	1655.5	1598.0	190.7	~1600	1606	⊥	C=C stretching Ph _{top}
28	221	1654.4	1596.9	266.0		-		C=C stretching Ph _{TATA}
29	220	1654.3	1596.9	262.3		-		C=C stretching Ph _{TATA}
30	219	1647.5	1590.6	203.2		1606	⊥	C=C stretching Ph _{top}
	218	1638.2	1581.9	17.7			⊥	C=C stretching Ph _{top}
31	217	1621.1	1566.0	139.0	~1590	-		C=C stretching Ph _{TATA}
32	216	1620.7	1565.7	140.1	~1585	-		C=C stretching Ph _{TATA}
33	215	1616.9	1562.2	69.9	~1580	1589	⊥	C=C stretching Ph _{top}
	214	1611.3	1557.0	0.1			/	C=C stretching Ph _{TATA}
34	213	1596.7	1543.4	28.6	~1580	1589	⊥	C=C stretching Ph _{bot}
35	212	1547.1	1497.5	59.4	~1500	1504	⊥	N=N stretching. C-H bending Ph.
36	211	1535.9	1487.1	64.0	~1485	-	⊥	C-H bending Ph _{top,bot}
37	210	1534.7	1485.9	46.9	~1475	-	⊥	C-H bending Ph _{top} , Ph _{bot}
38	209	1520.2	1472.5	24.8	~1470	1468	/	C-H bending Alkyl _{TATA}
39	208	1519.6	1472.0	26.8			/	C-H bending Alkyl _{TATA}
40	207	1517.6	1470.2	46.0	~1460	-		C-H bending Alkyl _{TATA}
41	206	1516.0	1468.6	130.0		-	/	C-H bending Alkyl _{TATA}
42	205	1515.3	1468.0	106.7		-		C-H bending Alkyl _{TATA}
43	204	1509.1	1462.2	41.5		-	⊥	C-H bending CH ₃ Methoxy
	203	1507.3	1460.6	2.8				C-H bending Alkyl _{TATA}
	202	1507.3	1460.6	3.6			/	C-H bending Alkyl _{TATA}
44	201	1505.9	1459.3	23.2	~1460	-	⊥	C-H bending CH ₃ Methoxy
	200	1505.9	1459.2	4.8			/	C-H bending Alkyl _{TATA}
	199	1505.0	1458.4	8.3			/	C-H bending Alkyl _{TATA}
	198	1504.8	1458.3	12.2			/	C-H bending Alkyl _{TATA}

14 Anhang

	197	1503.2	1456.8	11.0			/	C-H bending Alkyl _{TATA}
	196	1500.0	1453.8	0.4			/	C-H bending Alkyl _{TATA}
	195	1499.9	1453.7	0.7			/	C-H bending Alkyl _{TATA}
	194	1499.1	1452.9	0.3			/	C-H bending Alkyl _{TATA}
	193	1496.9	1451.0	8.5				C-H bending CH ₃ Methoxy
45	192	1486.4	1441.2	79.4	~1450	-		C=C ring deformation, Ph _{TATA}
46	191	1486.1	1440.9	76.8		-		C=C ring deformation, Ph _{TATA}
	190	1482.3	1437.4	1.5				C=C ring deformation, Ph _{TATA}
	189	1478.1	1433.6	19.3			⊥	C-H bending. CH ₃ -Methoxy
47	188	1456.8	1413.7	30.2	~1420	1420	⊥	C=C ring deformation, Ph _{top}
	187	1442.3	1400.4	5.2				C=C ring deformation, Ph _{bot}
48	186	1428.1	1387.1	67.9	~1390	-		C-H bending Alkyl _{TATA}
49	185	1427.7	1386.8	68.1		-		C-H bending Alkyl _{TATA}
	184	1421.3	1380.8	0.7				C-H bending Alkyl _{TATA}
	183	1418.2	1378.0	5.8				CH ₃ bending Alkyl _{TATA}
	182	1417.2	1377.1	2.7				CH ₃ bending Alkyl _{TATA}
	181	1416.4	1376.3	1.1				CH ₃ bending Alkyl _{TATA}
50	180	1402.4	1363.3	115.5	~1375	-		C-H bending Alkyl _{TATA}
51	179	1401.4	1362.4	119.8		-		C-H bending Alkyl _{TATA}
	178	1379.5	1342.1	0.3				C-H bending Alkyl _{TATA}
52	177	1371.9	1335.1	65.0	~1370	1380	⊥	C=C ring deformation, Ph _{top}
	176	1361.3	1325.2	1.1				C=C ring deformation,

14 Anhang

								Ph _{TATA}
	175	1361.0	1325.0	1.3				C=C ring deformation, Ph _{TATA}
	174	1345.0	1310.2	0.3				C=C ring deformation, Ph _{TATA}
	173	1341.3	1306.7	4.9			/	C=C ring deformation, Ph _{bot}
53	172	1340.4	1305.8	22.2	~1295	-		C-H bending Alkyl _{TATA}
	171	1339.5	1305.0	4.5				C-H bending Alkyl _{TATA}
	170	1338.7	1304.3	16.6				C-H bending Alkyl _{TATA}
	169	1334.4	1300.3	1.3				C-H bending Alkyl _{TATA}
	168	1332.6	1298.7	0.5				C-H bending Alkyl _{TATA}
	167	1327.0	1293.5	0.3			/	C-H bending Alkyl _{TATA}
	166	1322.9	1289.7	6.5			⊥	C-H bending, Ph _{top}
	165	1317.8	1284.9	0.3				C-H bending, Ph _{bot}
	164	1305.2	1273.2	10.9			⊥	C=C ring deformation, Ph _{TATA}
54	163	1287.9	1257.2	645.3	~1245	1257	⊥	C-O stretching, C=C Ph _{top} , C-H bending CH ₃ Methoxy
	162	1286.7	1256.1	25.4				C-H twisting, Alkyl _{TATA}
	161	1285.8	1255.2	29.6				C-H twisting, Alkyl _{TATA}
	160	1281.2	1251.0	86.1			⊥	C-Alkine stretching
	159	1274.4	1244.7	17.7				C-H bending Ph _{TATA}
	158	1273.9	1244.2	12.9				C-H bending Ph _{TATA}
	157	1269.7	1240.3	2.9			/	C-H twisting, Alkyl _{TATA}
	156	1267.4	1238.2	11.0			⊥	C-N stretching, C-H bending Ph _{top} , Ph _{bot}
	155	1263.0	1234.1	209.2				C-H twisting, Alkyl _{TATA}

14 Anhang

55	154	1262.6	1233.8	200.6	~1240	-		C-H twisting, Alkyl _{TATA}
56	153	1219.0	1193.3	1.2		-	⊥	C-H bending Ph _{top} , Ph _{bot}
	152	1215.8	1190.4	0.6			/	C-H bending Ph _{TATA}
	151	1215.4	1190.0	1.0			/	C-H bending Ph _{TATA}
	150	1211.3	1186.2	1.0			/	C-H bending Ph _{TATA}
	149	1204.6	1180.0	13.5			/	C-H rocking, CH ₃ Methoxy
57	148	1192.6	1168.8	23.4	~1165	-		C-H bending Ph _{TATA}
	147	1192.2	1168.5	9.7				C-H bending Ph _{TATA}
	146	1192.1	1168.4	32.6				C-H bending Ph _{TATA}
58	145	1174.0	1151.6	175.2	~1160	1144	⊥	C-H bending, Ph _{top} , Ph _{bot}
	144	1169.5	1147.4	0.8				C-H rocking CH ₃ Methoxy
	143	1167.3	1145.4	10.8				C-H rocking Alkyl _{TATA}
59	142	1166.4	1144.6	70.9	~1150	-		C-H rocking Alkyl _{TATA}
60	141	1166.0	1144.2	65.8		-		C-H rocking Alkyl _{TATA}
61	140	1163.4	1141.8	57.1	~1140	1144	/	C-H bending Ph _{top} , Ph _{bot}
	139	1133.4	1114.0	0.2			/	ring deformation, Ph _{TATA}
62	138	1129.8	1110.7	18.5	~1100	1105	/	C-H bending Ph _{top} , Ph _{bot}
	137	1125.2	1106.4	4.1			/	C-H bending Ph _{top} , Ph _{bot}
	136	1123.8	1105.1	6.1				ring deformation, Ph _{TATA}
	135	1123.3	1104.6	6.8				ring deformation, Ph _{TATA}
	134	1121.6	1103.0	0.2				C-H rocking Alkyl _{TATA}
	133	1118.8	1100.5	0.0				C-H rocking Alkyl _{TATA}
	132	1118.5	1100.1	0.1				ring deformation, Ph _{TATA}
	131	1094.0	1077.4	4.3			⊥	N-C stretching Alkyl _{TATA}
63	130	1061.8	1047.6	86.8	~1130	1045	/	O-CH ₃ stretching Methoxy, ring

14 Anhang

								deformation Ph _{top}
	129	1043.2	1030.4	1.3			/	C-H bending, Ph _{TATA} , Alkyl _{TATA}
	128	1040.5	1027.9	0.1				C-C stretching Alkyl _{TATA}
	127	1039.2	1026.7	0.1				C-C stretching Alkyl _{TATA}
	126	1036.2	1023.8	0.0				C-C stretching Alkyl _{TATA}
	125	1026.3	1014.7	15.4			⊥	ring deformation, Ph _{bot}
	124	1017.4	1006.4	1.8			/	ring deformation, Ph _{top}
64	123	1011.4	1000.8	33.9	~998	998	⊥	C _{tertTATA} -Alkine stretching
	122	993.2	984.1	0.2				C-H twisting Ph _{bot}
	121	984.0	975.5	0.1				C-H twisting Ph _{top}
	120	979.8	971.6	0.4				C-H twisting Ph _{bot}
	119	965.5	958.3	0.8			/	C-H twisting Ph _{TATA}
	118	964.5	957.4	0.8				C-H twisting Ph _{TATA}
	117	962.8	955.8	0.6			⊥	C-H twisting Ph _{TATA}
	116	916.8	913.2	0.2			/	C-H twisting Ph _{TATA}
	115	960.9	954.1	0.2			/	C-H twisting Ph _{TATA}
	114	955.5	949.0	1.3				C-H twisting Ph _{top}

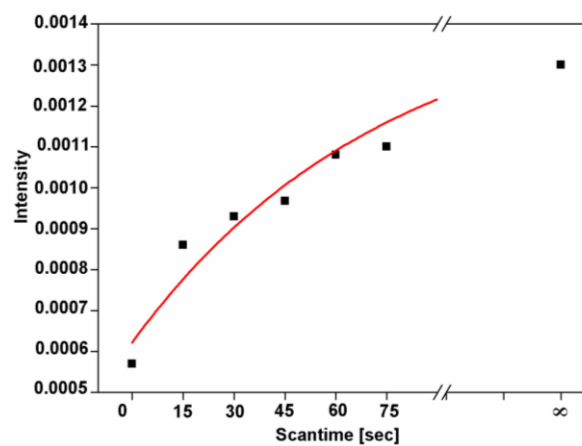


Figure S2. Intensity of the C(phenyl)-O stretch as a function of time and exponential function resulting from the fit of Figure 11 (main paper).